

**FLUID CURABLE COMPOSITIONS CONTAINING PARTICULATE FILLERS AND COMPOSITE POLYMERIC MATERIALS OBTAINED THEREFROM**

Patent Number: ☐ GB1493393

Publication date: 1977-11-30

Inventor(s):

Applicant(s): ICI LTD

Requested Patent: ☐ FR2273040

Application Number: GB19740023751 19740529

Priority Number(s): GB19740023751 19740529

IPC Classification: C08F2/44; B32B17/04; B32B27/04; B32B27/20; B32B27/30

EC Classification: C08F2/44, C08G2/10, C08G65/02, C08L63/10, C08L33/04

Equivalents: AR212158, ☐ AT344987B, AT408475, AU8146075, ☐ BE829427, CA1065532, ☐ CH615692, ☐ DE2449656, ☐ DK152215B, DK152215C, DK238975, ☐ ES438078, HK29178, ☐ IE41339, ☐ IT1038488, JP1286217C, JP1594850C, JP2008603B, ☐ JP51005383, JP60004202B, ☐ JP60084364, ☐ LU72589, MY26178, ☐ NL7506347, NO147033B, NO147033C, NO751728, ☐ SE411766, SE7506097, ZA7503140

**Abstract**

The mixture contains an organic liquid which is polymerisable to form a solid polymer and whose viscosity at the moulding or forming temperature of the mixture is not more than 5 Pa.s. Dispersed in this liquid by means of a polymeric dispersant are finely divided particles of at least one inorganic filler in a proportion of at least 20 % by volume, if desired up to 90 % by volume, based on the total volume of the mixture. The dispersant keeps the filler particles in the polymerisable liquid in the state of a stable, deflocculated dispersion. The dispersant has in the molecule at least one chain-like component which is solvated by the polymerisable liquid and additionally contains at least one grouping which is capable of association with and attachment to the filler particles. The mixture is prepared by dispersing the particulate inorganic filler in the polymerisable organic liquid in the presence of the polymeric dispersant. Owing to the low viscosity of the mixture, it can be made into complicated shapes simply by casting and then be cured to form corresponding shaped articles composed of a composite multicomponent material in which the particulate inorganic filler is dispersed as a reinforcing material in an organic polymer matrix. Mouldings constructed in this way are obtainable in a simple manner and exhibit improved mechanical properties.

**BEST AVAILABLE COPY**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 16650**

(54) Compositions moulables comprenant un liquide organique polymérisable, des particules divisées et un dispersant polymère.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 L 33/06; C 08 F 2/20; C 08 K 3/00;  
C 08 L 63/00.

(22) Date de dépôt ..... 28 mai 1975, à 15 h 16 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 29 mai 1974, n. 23.751/1974 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 52 du 26-12-1975.

(71) Déposant : Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

La présente invention se rapporte à de nouvelles compositions durcissables ayant de meilleures propriétés de fabrication, à un procédé pour produire ces compositions et à l'utilisation de ces compositions pour la fabrication de produits manufacturés mixtes 5 qui, dans certaines circonstances, manifestent une combinaison favorable de raideur, de solidité mécanique et de ténacité et peuvent avoir aussi d'autres propriétés utiles, comme une bonne résistance à l'abrasion ou au feu. Plus particulièrement, l'invention concerne des compositions liquides durcissables qui comprennent une disper- 10 sion de particules d'une ou de plusieurs matières inorganiques dans un précurseur liquide organique polymérisable, de même qu'un procédé pour produire ces compositions et la fabrication, par durcissement de ces compositions, de produits manufacturés mixtes à plusieurs constituants qui comprennent un liant polymère organique et une phase 15 de renforcement inorganique particulaire dispersée dans le liant et adhérent à celui-ci.

Il est connu de diluer les polymères en y incorporant des charges particulières non fibreuses pour les rendre moins onéreux et/ou augmenter leur raideur. Le simple mélange d'une telle 20 charge avec un polymère ne donne toutefois, d'habitude, qu'un produit très peu solide et cassant. Plus récemment, il a été mis en évidence qu'il est possible d'obtenir des produits manufacturés mixtes plus résistants en assurant une liaison tenace entre le liant polymère et les particules de la charge. La Demanderesse a découvert à 25 présent qu'en utilisant une charge en particules finement divisées qui sont stablement dispersées en une concentration particulaire élevée dans un liant polymère au moyen d'un dispersant polymère, il est possible d'obtenir des produits manufacturés mixtes de grande utilité qui peuvent simultanément être plus rigides, plus solides 30 et plus tenaces que les produits manufacturés connus. La Demanderesse a découvert également que l'utilisation d'un tel dispersant rend possible de préparer des compositions très fluides qui comprennent en concentrations élevées des charges particulières finement divisées dans des liquides polymérisables et qui se prêtent au durcissement pour donner directement les produits manufacturés mixtes 35 améliorés précités.

Suivant l'un de ses aspects, l'invention a donc pour objet une composition stable, liquide, moulable et durcissable qui comprend (A) un liquide organique qui est polymérisable en un polymère solide et a une viscosité n'excédant pas 50 poises à la tempé- 40

rature à laquelle la composition doit être moulée, (B) des particules finement divisées, comme défini ci-après, d'une ou plusieurs charges inorganiques, ces particules formant au moins 20% du volume de la composition complète, et (C) un dispersant polymère, comme défini ci-après, de manière que les particules de la charge se maintiennent à l'état de dispersion stablement défloculée dans le liquide polymérisable.

Par "liquide organique polymérisable" utilisé comme constituant (A) de la composition, on entend une substance appartenant 10 à l'une des classes énumérées ci-après.

- (a) Un monomère liquide ou un mélange liquide de monomères se prêtant à la polymérisation en un polymère solide dans lequel les unités récurrentes de la chaîne polymère sont unies par des liaisons carbone-carbone ou par de telles liaisons interrompues par 15 des hétéroatomes, tels que des atomes d'oxygène, d'azote ou de silicium. De préférence la polymérisation du ou des monomères a lieu sans formation d'un produit d'élimination quelconque, c'est-à-dire que les monomères préférés sont ceux qui participent à une polymérisation par réarrangement de liaisons.
- 20 Ces différentes réactions peuvent être des types suivants :
- (i) polymérisation par addition de monomères vinyliques ou vinylidéniques ou d'autres monomères non saturés analogues en présence de catalyseurs à radicaux libres de type classique, comme les peroxydes ou composés azoïques, ou en présence de catalyseurs 25 cationiques ou anioniques classiques;
- (ii) polymérisation par addition de monomères cycliques avec ouverture du cycle en présence de catalyseurs cationiques ou anioniques;
- (iii) condensation par réarrangement de liaisons, éventuellement en présence de catalyseurs classiques. 30

Des exemples de tels monomères liquides préférés du type (i) sont les monomères à non-saturation éthylénique, comme les esters formés par l'acide acrylique ou méthacrylique avec des alcools aliphatiques, alicycliques ou aromatiques de 1 à 18 atomes de 35 carbone, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le diméthacrylate de l'éthylèneglycol, le triméthacrylate du triméthylolpropane, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate 40 de d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle et le

méthacrylate de diéthylaminoéthyle; les composés aromatiques vinyliques, comme le styrène, le vinyltoluène et le divinylbenzène, de même que les mélanges de ces composés avec les dérivés de l'acide maléique ou fumarique, tels que le chlorophénylmaléimide et l'hydrogénomaléate de butyle; les éthers et esters allyliques, tels que le dicarbonate de l'allyldiglycol; divers autres monomères de cette classe, notamment l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les esters vinyliques, tels que l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène et la vinylpyrrolidone.

Des exemples de monomères liquides préférés du type (ii) sont les éthers cycliques et, en particulier les époxydes, comme les éthers glycidyliques, par exemple les éthers glycidyliques à radicaux alkyle ou aryle et les esters glycidyliques comme celui vendu sous le nom de "Cardura E" qui est le produit de réaction de l'épichlorhydrine avec un mélange d'acides monocarboxyliques ramifiés en  $C_9$ - $C_{11}$  vendu sous le nom d'acide "Versatique". D'autres exemples sont les formals comme le trioxanne; les lactones et esters cycliques, comme la  $\beta$ -propiolactone et l' $\delta$ -caprolactone; les lactames et amides cycliques comme l' $\delta$ -caprolactame, le lauryllactame, et la pyrrolidone et les siloxanes cycliques, comme l'octaméthylcyclotétrasiloxane.

D'autres exemples des monomères liquides de la classe préférée sont notamment les paires énumérées ci-après de réactifs complémentaires qui participent à une polymérisation par une réaction de type (iii) ci-dessus : les polyamines et polyisocyanates, les polyols et polyisocyanates et les acides polycarboxyliques (éventuellement à l'état d'anhydrides) et polyépoxydes. Des polyamines appropriées sont notamment l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la dècaméthylènediamine, la diéthylènetriamine, la pipérazine, la m- ou p-xylylènediamine et la m- ou p-phénylènediamine. Des polyols appropriés sont notamment l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triméthylèneglycol, le tétraméthylèneglycol, l'hexaméthylèneglycol, le tétraméthyléthylèneglycol, le néopentylglycol, le triméthylolpropane, le glycérol, le 1,2,6-hexanetriol, le 1,3- ou 1,4-hexanediol et le p-xylylèneglycol. Des polyisocyanates appropriés sont notamment le diisocyanatohexane, le 2,4- ou 2,6-diisocyanatotoluène et le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane. Des acides polycarboxyliques appropriés, éventuellement à l'état d'anhydrides, sont l'acide succinique, l'acide

adipique, l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique et l'acide 1,3- ou 1,4-cyclohexanedicarboxylique. Des polyépoxydes appropriés sont notamment les éthers glycidyliques du 1,4-butane-  
5 diol, du glycérol, du résorcinol et du Bisphénol A, outre l'éther bis-2,3-époxy cyclopentylique.

(b) Un mélange d'un ou plusieurs polymères formés au préalable avec un ou plusieurs monomères, le ou les monomères pouvant être polymérisés pour la formation d'un polymère solide. Le ou les  
10 monomères peuvent être les mêmes que ceux décrits en (a) ci-dessus, ceux qui participent à une polymérisation par réarrangement des liaisons étant à nouveau préférés. Le ou les polymères formés au préalable peuvent se trouver disous dans le monomère constitutif ou s'y trouver à l'état dispersé et le polymère peut être ou non le  
15 même que celui que donne la polymérisation du monomère en présence. Lorsque le polymère formé au préalable est soluble dans le monomère constitutif, il peut être compatible ou non avec le polymère que donne la polymérisation de ce monomère, mais il peut être capable aussi de participer à une réaction de greffage avec le monomère.

20 Le ou les polymères formés au préalable peuvent être produits suivant toute voie de polymérisation et, à cette fin, la formation ou l'absence de formation de sous-produits éventuels pendant la polymérisation est sans importance. Ainsi, les polymères peuvent être obtenus par polymérisation à l'état fondu ou en  
25 solution, par polymérisation en suspension ou par polymérisation en dispersion aqueuse ou non aqueuse, puis être isolés suivant les techniques habituelles. Lorsque le polymère formé au préalable est présent dans le liquide polymérisable sous forme de particules colloïdales dispersées qui ne sont pas solubles dans ce liquide,  
30 ces particules peuvent être obtenues par broyage du polymère massif jusqu'à la finesse voulue ou, plus avantageusement, elles peuvent être obtenues directement par polymérisation en dispersion aqueuse ou non aqueuse. Les techniques de la polymérisation en dispersion aqueuse sont décrites en détail dans la littérature  
35 spécialisée et les techniques de la polymérisation en dispersion non aqueuse sont décrites, par exemple, dans les brevets anglais n° 941.305, 1.052.241, 1.122.397, 1.123.611, 1.143.404, 1.231.614.

40 L'utilisation d'un polymère formé au préalable qui est incompatible avec le polymère formé par la polymérisation du monomère constitutif du liquide polymérisable conduit finalement à

un produit manufacturé mixte dans lequel le liant polymère est lui-même une phase mixte modifiée qui comprend de manière générale un constituant continu consistant en le polymère formé au cours du durcissement et un constituant dispersé consistant en 5 particules du polymère formé au préalable. De cette façon, par exemple, un liant polymère vitreux peut être modifié par incorporation de particules d'un polymère caoutchouteux formé au préalable. En variante, le caoutchouc peut se trouver initialement à l'état dissous dans le monomère et être amené à constituer une 10 phase distincte au cours de la polymérisation. En variante, il est possible de prendre des mesures pour que des forces de liaison ioniques intenses apparaissent à l'interface entre les deux phases polymères. Ces techniques sont classiques dans le domaine des dispersions de polymères et des matières polyphasiques.

15 Des exemples de systèmes mixtes de polymères et de monomères qui conviennent aux fins de l'invention sont énumérés ci-après :

(1) des sirops de polymères réactifs tels que (i) des polyesters non saturés, des polyuréthanes à radicaux vinyle ou vinylidène terminaux, des produits d'addition d'acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalkyle avec des aminoplastes, comme les résines mélamine-formaldéhyde et des produits d'addition d'acide acrylique ou méthacrylique et de résines époxydes, dans chaque cas en association avec ou plusieurs monomères à non-saturation éthylénique 25 dans lequel ils se trouvent dissous; (ii) des mélanges de polymères polyhydroxylés, comme les polybutadiènes, polyesters et polyéthers  $\alpha, \omega$ -hydroxylés avec les polyisocyanates; (iii) des mélanges de polymères contenant des polyépoxydes, comme les polybutadiènes époxydés et les novolaques ou éthers diglycidyliques oligomères 30 de l'épichlorhydrine et du Bisphénol A avec des polyamines ou des anhydrides;

(2) les sirops de polymères non réactifs en solution dans des monomères; ceux dans lesquels le polymère formé par durcissement est compatible avec le polymère formé au préalable sont notamment le poly(méthacrylate de méthyle)/méthacrylate de méthyle 35 et le poly(oxyde de 2,6-diméthylphénylène)/styrène; ceux dans lesquels les deux polymères sont incompatibles sont notamment le polyisoprène/acrylonitrile, le poly(acrylate de butyle)/méthacrylate de méthyle et l'acétobutyrate de cellulose/méthacrylate de 40 méthyle;

(3) les dispersions de polymères dans des monomères dans lesquels ils ne se dissolvent pas, comme un microgel de polybutadiène encapsulé de poly(méthacrylate de méthyle) réticulé dans du méthacrylate de méthyle monomère, du polyacrylonitrile dans du méthacrylate de méthyle ou de l'acrylate de butyle, du poly(acrylate de butyle) réticulé dans de l'acrylonitrile et du poly(chlorure de vinyle) dans du méthacrylate de méthyle.

(c) Une substance partiellement polymérisée ou un prépolymère qui est capable de participer à une polymérisation jusqu'à son terme suivant l'un ou l'autre des mécanismes de polymérisation connus, mais de préférence par réarrangement des liaisons comme indiqué en (a) ci-dessus. De tels prépolymères sont notamment les oligomères non saturés de bas poids moléculaire, comme les polybutadiènes 1,2-non-saturés et les polyester à radicaux vinyle terminaux; les polyépoxydes comme les novolaques et polybutadiènes époxydés; et les prépolymères s'obtenant par réaction partielle de composés participant à une polymérisation par stades, c'est-à-dire de composés qui ne donnent de produits de haut poids moléculaire qu'à des degrés élevés de conversion du monomère en polymère; des exemples de ces substances étant les paires de réactifs complémentaires mentionnés en (a) ci-dessus qui participent à des réactions de polymérisation de type (iii).

Le liquide polymérisable A appartenant à la classe (a), (b) ou (c) peut être de nature à donner par polymérisation, soit un polymère cristallin, soit un polymère amorphe et, dans ce dernier cas, le polymère peut être vitreux ou caoutchouteux, c'est-à-dire peut avoir une température de transition vitreuse supérieure ou inférieure à la température extérieure, respectivement. Les polymères peuvent être additionnés de plastifiants non réactifs tels qu'ils sont d'usage courant pour de tels polymères.

Par la précision que le liquide organique polymérisable doit avoir une viscosité n'excédant pas 50 poises à la température à laquelle la composition durcissable de l'invention doit être moulée, il convient d'entendre le fait que cette température est celle à laquelle la viscosité est de la plus grande importance pratique pour la fabrication d'un produit manufacturé mixte au moyen de la composition durcissable. Si la viscosité à cette température est trop élevée, la commodité de moulage de la composition diminue. Néanmoins, il est admissible qu'un monomère ait une viscosité à la température ambiante supérieure à la valeur indiquée si le moulage



est exécuté à une température élevée du fait que la viscosité diminue normalement lorsque la température s'élève. Les températures auxquelles le moulage et le durcissement, respectivement, des compositions sont exécutés ne coïncident pas nécessairement.

- 5 Il est préférable que la viscosité du liquide polymérisable n'excède pas 10 poises à la température de moulage et il est même préférable qu'elle n'excède pas 1 poise à cette température.

- La charge inorganique particulaire (B) qui est dispersée  
10 stablement dans le liquide organique polymérisable (A) conformément à l'invention est normalement un solide ayant un module élastique en cisaillement élevé, à savoir un module non inférieur à  $5 \text{ GN/m}^2$  et de préférence non inférieur à  $10 \text{ GN/m}^2$ . En variante, des solides appropriés peuvent être définis comme étant ceux d'une du-  
15 reté Knoop de plus de 100. Des exemples de solides appropriés sont divers minéraux, comme les alumines, les variétés de la silice, comme le quartz, la cristaballite et la tridymite, le kaolin et ses produits de calcination, le feldspath, la kyanite, l'olivine, la néphéline, la syénite, la sillimanite, le zircon, la wollastonite,  
20 l'apatite, l'aragonite, la calcite, la magnésite, la barytine, le gypse et divers autres silicates, aluminates, aluminosilicates, phosphates, sulfates, carbonates, sulfures, carbures et oxydes métalliques, outre des métaux qui peuvent être ductiles ou cassants, comme la fonte, les alliages de zinc, l'aluminium,  
25 le bronze ou l'acier, auxquels il convient d'ajouter des substances artificielles, comme les verres, la porcelaine, les scories de laitier et différentes formes de carbone, comme le coke.

- Par l'indication que les particules de la charge inorganique doivent être finement divisées, il convient d'entendre que  
30 le calibre maximum de toute particule en présence est de 100 microns et que pour au moins 95% en nombre, les particules ont une dimension de 10 microns sinon moins. De préférence, les particules ont pour plus de 99% en nombre, une dimension de 10 microns sinon moins et en règle générale, les résultats s'améliorent à mesure que  
35 la proportion numérique de ces particules se rapproche de 100%, par exemple une proportion numérique de 99,999% de particules de 10 microns sinon moins, donne des résultats fort satisfaisants. Il est simultanément préférable que la dimension maximale d'une particule quelconque en présence soit de 75 microns et plus avantageux que  
40 la dimension maximale soit de 50 microns. Les particules finement

divisées de la charge inorganique, bien que satisfaisant à la définition ci-dessus de la granulométrie, sont, en outre, définies comme ayant une surface spécifique de  $30 \text{ m}^2 \text{ par cm}^3$  à  $1 \text{ m}^2 \text{ par cm}^3$  et de préférence de  $20 \text{ m}^2 \text{ par cm}^3$  à  $2 \text{ m}^2 \text{ par cm}^3$ , comme on peut le  
5 déterminer par absorption d'azote suivant Brunauer, Emmet et Teller.

Les particules de la charge inorganique peuvent avoir un spectre granulométrique large ou étroit et celui-ci peut être unimodal ou polymodal dans les intervalles mentionnés. Par granu-  
10 lométrie de la charge, il convient d'entendre les dimensions les plus grandes des particules dont la forme peut s'échelonner de granulaire à tabellaire, cylindrique ou en bâtonnets ou bien oblongue. Il est préférable que les particules soient de manière générale de forme granulaire plutôt qu'en plaquettes ou en bâtonnets  
15 parce que la rigidité des produits manufacturés mixtes faits des compositions durcissables et la facilité de façonnage de ces dernières en produits manufacturés mixtes sont ainsi portées à l'optimum. Néanmoins, pour certaines applications spéciales, des particules dont le rapport de la longueur au diamètre ou de la longueur à  
20 l'épaisseur n'excède pas 25:1, par exemple certaines particules d'asbeste, de wollastonite, de carbure de silicium ou de nitrure de silicium en houpe cristalline, de kaolin ou d'aluminium ou de mica en plaquettes conviennent.

La charge particulaire peut consister en une seule des  
25 matières ci-dessus ou bien en un mélange de deux de ces matières ou davantage. Les particules peuvent être produites par précipitation ou atomisation ou à partir de la matière massive suivant les techniques habituelles de broyage ou de mouture. Cet aspect de l'invention est décrit plus en détail ci-après.

Il est préférable aussi que les surfaces des particules  
30 soient au moins exemptes d'eau faiblement combinée telles qu'on peut les obtenir, par exemple, par chauffage à  $150^\circ\text{C}$ . Dans certains cas, tels que ceux où un silane est utilisé comme agent d'adhérence interfaciale comme décrit ci-après, il peut être avantageux de calciner les particules au-delà de  $400^\circ\text{C}$ . Il est important  
35 que les particules utilisées ne soient pas contaminées par un apport intentionnel de composés tensio-actifs de bas poids moléculaire tels que des acides gras ou leurs sels au moyen desquels les charges telles qu'elles sont disponibles dans le com-  
40 merce ont habituellement été traitées.

Comme déjà indiqué, les compositions durcissables contiennent au moins 20% en volume de la charge inorganique particulière stablement dispersée et peuvent contenir jusqu'à 90% en volume de ce constituant. La concentration volumique préférée en charge conférant les propriétés les plus avantageuses aux produits manufacturés mixtes obtenus par durcissement des compositions liquides dépend quelque peu de la nature du polymère solide qui est produit au cours du durcissement. Lorsque le polymère solide est amorphe et vitreux ou lorsqu'il est cristallin, une concentration préférée en charge est de 35 à 85% en volume et plus avantageusement de 50 à 80% en volume, sur la base de la composition durcissable complète. Lorsque les particules de la charge adhèrent fermement au polymère solide comme décrit en détail ci-après, de telles concentrations en charge peuvent amener un accroissement appréciable non seulement de rigidité mais aussi de résistance des produits manufacturés mixtes sans perte sensible de ténacité, la comparaison étant établie avec le polymère solide non modifié. Lorsque le polymère solide est caoutchouteux et que les particules de la charge y adhèrent à nouveau fermement, la concentration en volume préférée en charge s'échelonne de 20 à 50% sur la base de la composition durcissable complète et l'allongement à la rupture, de même que la résistance à la déchirure des produits manufacturés durcis sont alors sensiblement meilleurs que ceux du polymère non modifié au prix d'un accroissement tout au plus modéré de la raideur. Les concentrations en charge de plus de 50% en volume peuvent cependant être utiles dans le cas des polymères caoutchouteux trouvant leur application dans des systèmes de suspension, comme blocs de compression pour des ponts ou blocs de montage pour des machines ou encore comme joints d'étanchéité.

Le dispersant polymère (C) utilisé dans les compositions durcissables est une substance amphipatique contenant au moins un constituant en chaîne d'un poids moléculaire d'au moins 500 qui est solvato par le liquide organique polymérisable (A) dans le sens que si ce constituant était une molécule indépendante, le liquide polymérisable serait à son égard, un solvant sensiblement meilleur qu'un solvant  $\theta$ ; la nature d'un solvant  $\theta$  est décrite dans "Polymer Handbook" (Ed. Brandrup and Immergut, Interscience, 1966) et dans "Principles of Polymer Chemistry", Chapitres 12 - 14, (Flory: Cornell, 1953). Plus simplement, le liquide polymérisable peut être décrit comme un bon solvant du constituant en chaîne. De

plus, le dispersant contient un ou plusieurs radicaux qui sont capables de s'associer et de s'ancrer aux particules de la charge inorganique (B).

Les dispersants polymères appropriés peuvent être répartis en les catégories ci-après dont des exemples illustratifs mais non limitatifs sont donnés dans le tableau suivant .

1. Des chaînes polymères ou copolymères simples solvatables par le liquide organique polymérisable et terminées par un seul radical d'ancrage aux particules. Ces composés peuvent de manière générale être représentés par la formule  $X_nY$ , où X représente une unité monomère qui n'est pas nécessairement la même en tout endroit de la chaîne, n représente le degré de polymérisation et Y représente un radical d'ancrage spécifique. Le radical d'ancrage peut être, par exemple, un radical carboxyle, amino, sulfate ou hydroxyle, comme décrit plus en détail ci-après et peut être apporté par un monomère ou comonomère approprié ou par un agent de transfert de chaîne présent au cours de la formation de la chaîne polymère. La chaîne polymère doit avoir un poids moléculaire minimum de 500 et son poids moléculaire est de préférence de plus de 1500.

2. Copolymères statistiques solvatables par le liquide polymérisable dont les unités monomères portent plusieurs radicaux d'ancrage aux particules. Ces copolymères peuvent être représentés, par exemple, par la formule  $---XXXXYXXXXY---$  où X représente une unité monomère conférant à la chaîne polymère sa solubilité dans le liquide polymérisable et Y représente une unité monomère portant un radical d'ancrage spécifique, comme dans la catégorie (1). Ce copolymère a de préférence un poids moléculaire de plus de 3000. Les unités monomères portant les radicaux d'ancrage constituent 1 à 20% et de préférence 1,5 à 15%, mais plus avantageusement 2 à 10% du copolymère complet, sur base pondérale.

3. Copolymères à blocs qui peuvent être simples ou multiples:

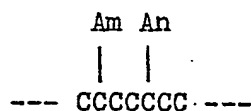
(i). Copolymères à blocs AB simples, où A représente une chaîne polymère ou copolymère solvatable par le liquide polymérisable, et B représente une chaîne polymère qui n'est pas solvatable et qui sert donc de radical d'ancrage aux particules. Le poids moléculaire du bloc A doit être de plus de 500 et est de préférence de plus de 1500, et le rapport pondéral du bloc A au bloc B est de préférence de 3:1 à 1:3;

2273040

(ii) Copolymères à blocs multiples, par exemple de formule  $---A_m B_n A_o B_p---$ , où A et B ont la même signification qu'en (i) et les indices m, n, o et p --- dénotent différentes longueurs de chaîne polymère dans chaque séquence du bloc. Le poids moléculaire de chaque bloc A est de préférence de plus de 1500 et celui de chaque bloc B est de préférence non inférieur à 500. Le rapport pondéral des blocs A aux blocs B est de préférence le même que (i).

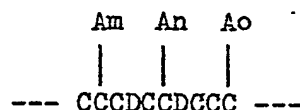
4. Copolymères greffés. Ils peuvent appartenir à trois types représentés par les formules suivantes :

(i)



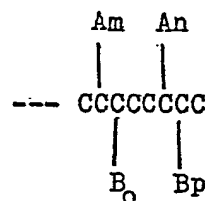
15

(ii)



(iii)

20



25 où A représente une chaîne solvatable par le liquide polymérisable et B représente une chaîne non solvatable par ce liquide, les indices m, n, o et p --- indiquent les différentes longueurs des chaînes A et B, C représente un monomère donnant naissance au squelette du polymère qui, dans le cas (i), n'est pas solvatable par le liquide polymérisable et dans les cas (ii) et (iii) peut être solvatable ou non par ce liquide, tandis que D représente un monomère portant un radical d'ancrage aux particules qui est semblable au monomère Y dans le cas (2) ci-dessus.

35 Dans ces copolymères greffés, les chaînes solvatables A ont un poids moléculaire minimum de 500. Le rapport pondéral des chaînes A aux chaînes d'unités C en (i), ou des chaînes A aux chaînes d'unités C et D combinées en (ii), est de préférence de 3:1 à 1:3 et plus avantageusement aussi voisin que possible de 1:1. Les unités D dans le cas (ii) doivent être présentes dans les proportions indiquées en (2) ci-dessus à propos des unités Y.

40

TABLEAU DE DISPERSANT POLYMERRE

Type	Chaine stabilisante(solvatable)	Groupe d'ancrage	Nature du liquide polymérisable
1	Poly(méthacrylate de méthyle)	Carboxyle ou carboxylate métallique, $-\text{NH}_2$ , $\text{SO}_4$ , H ou OH terminal	Monomère(s) acrylique(s) ou méthacrylique(s) ou sirop de polymère dans monomère
	Polystyrène	"	Styrène (+ comonomères)
	Polyester d'acide t-butylbenzoïque d'anhydride phtalique et de propylèneglycol	Carboxyle terminal	Polyester non saturé d'indice d'acide faible ou nul et certaines résines époxydes
	Résine époxyde, par exemple issue de diphenylolpropane	Ester aromatique terminal, par exemple $\text{OH} \quad \text{NO}_2$ $  \quad \text{CO} \quad \text{C}_6\text{H}_4$	Résine époxyde
2	Poly(méthacrylate de méthyle)	Méthacrylate de diméthylaminoéthyle comme comonomère ou sel d'acide ou sel quaternaire correspondant	Monomère(s) acrylique(s) ou méthacrylique(s)
	"	Acide méthacrylique comme comonomère ou sel métallique correspondant	"
	Polystyrène	Méthacrylate de diméthylaminoéthyle comme comonomère	Styrène (+ comonomères)

TABLEAU DE DISPERSANT POLYMERE

Type	Chaîne stabilisante (solvatable)	Groupe d'ancrage	Nature du liquide polymérisable	
3	Polyisoprène	Poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle)	Monomère(s) acrylique(s) ou méthacrylique(s) ou styrène	
	Poly(t-butylstyrène)	Copolymère de styrène et d'anhydride maléique	Styrène (+ comonomères)	
Type	Chaîne stabilisante ou solvatable A	Constituant de squelette B	Constituant d'ancrage C	Nature du liquide polymérisable
4(1)	Poly(méthacrylate de méthyle)	Polyacrylonitrile	---	Monomère(s) acrylique(s) ou méthacrylique(s)
	Polystyrène	Acide polyméthacrylique	---	Styrène (+ comonomères)
4(11)	Polyester	Copolymère de styrène et d'anhydride maléique après réaction avec la laurylamine		Polyester non saturé
	Poly(méthacrylate de méthyle)	Copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle		Monomère(s) acrylique(s) et méthacrylique(s)
4(111)	Poly(méthacrylate de méthyle)	Poly(méthacrylate de méthyle)	Acide polyméthacrylique	Monomère(s) acrylique(s) ou méthacrylique(s)

Dans le cas (iii), le poids moléculaire des chaînes B doit être d'au moins 500 et si les chaînes C sont solvatables, le rapport en poids  $(A + C):B$  doit être de 3:1 à 1:3, tandis que si les unités C ne sont pas solvatables, le rapport en poids  $A:(B + C)$  doit être de 3:1 à 1:3, tandis que le rapport en poids B:C doit aussi tomber entre ces limites et est de préférence d'environ 1:1.

Lors du choix du dispersant polymère à utiliser, il est important d'éviter les substances amphipatiques, en particulier des types (2) et (4) dont les chaînes polymères solvatables contiennent plusieurs radicaux propres à l'ancrage aux particules de la charge qui sont agencés de façon que ces substances soient, en fait, des flocculants et non des dispersants. Les dispersants polymères sont définis comme étant les polymères qui, dans leur configuration normale à l'interface entre une particule inorganique et le liquide polymérisable, ont une faible concentration en radicaux d'ancrage vers l'extérieur de la gaine polymère adsorbée sur la particule alors que les flocculants ont, par nature, une concentration sensible ou élevée en ces radicaux vers l'extérieur de cette gaine. Les conditions précises et la nature des molécules menant à la dispersion plutôt qu'à la floculation sont connues du spécialiste.

Une particularité essentielle de l'invention est que le constituant solvaté du dispersant polymère ou d'un de ses produits de réaction ultérieurs s'obtenant lors du durcissement de la composition liquide, doit rester solvaté ou compatible avec les produits oligomères ou polymères qui apparaissent tout au long de la réaction de durcissement, afin que la floculation ou l'aggrégation des particules inorganiques en présence soit empêchée et que le dispersant s'incorpore intimement ou s'unisse au liant polymère de la composition durcie. Ce critère ne signifie pas nécessairement que toute partie de la molécule du dispersant doit être chimiquement identique ou semblable à tout constituant polymère ou oligomère formé au préalable du liquide polymérisable (A), ou même, être identique ou semblable au polymère solide formé lors du durcissement mais, en pratique, cette compatibilité peut être atteinte simplement par un choix judicieux du dispersant de manière qu'il comprenne un constituant polymère solvaté qui, par sa composition, est identique ou étroitement apparenté au polymère solide final. Néanmoins, il est possible de prendre des mesures pour que les chaînes polymères solvatées du dispersant contiennent des radicaux



fonctionnels par l'intermédiaire desquels un greffage ou une copolymérisation avec les monomères en présence dans le liquide polymérisable (A) peut avoir lieu au cours du durcissement. Le greffage peut être assuré, par exemple, dans le cas de la polymérisation  
5 par addition de monomères vinyliques ou vinylidéniques, par l'incorporation à la molécule du dispersant, par exemple, de radicaux méthacrylate copolymérisables de la manière décrite dans le brevet anglais n° 1.052.241 ou de radicaux susceptibles de perdre un atome d'hydrogène en présence de radicaux actifs obtenus par dé-  
10 composition d'un peroxyde. Au cas où des polymères thermodurcissables se forment par durcissement du liquide polymérisable, divers radicaux chimiquement réactifs, tels que des radicaux hydroxyle, amino, acide carboxylique, époxyde et méthylol, conviennent pour assurer le greffage ou la copolymérisation.

15 Le constituant solvaté du dispersant polymère doit être d'un poids moléculaire tel et/ou d'une coréactivité telle que lorsqu'il s'incorpore au liant polymère après le durcissement, il n'exerce aucun effet nuisible sur les propriétés mécaniques de ce polymère. Si des constituants solvatés d'un poids moléculaire  
20 voisin de la limite inférieure indiquée sont utilisés pour une stabilisation efficace, il est préférable que le constituant en cause contienne quelque radical polymérisable ou autrement réactif de manière qu'il puisse s'incorporer tant chimiquement que physiquement au liant polymère.

25 Il convient donc de noter que l'utilité du constituant solvatable d'un dispersant déterminé dépend de la nature du liant polymère.

Comme déjà indiqué, les radicaux d'ancrage aux particules existant dans les dispersants polymères peuvent, de manière générale, appartenir à deux espèces. Les radicaux de la première espèce  
30 sont ceux ayant une certaine affinité spécifique pour la surface des particules inorganiques et sont notamment des radicaux polaires ou chimiquement réactifs qui sont complémentaires des radicaux polaires ou réactifs existant à la surface des particules.

35 Ils peuvent être définis plus en détail comme précisé ci-après :

(i) les radicaux au moyen desquels l'une ou l'autre forme de liaison ionique avec la particule inorganique est probablement formée, par exemple des radicaux acide carboxylique ou sulfonique qui peuvent former des liaisons de type salin avec des ions  
40 métalliques ou centres à similitude basique des particules, ou bien

des radicaux amino ou ammonium quaternaires qui peuvent former de telles liaisons avec des centres acides des particules;

(ii) les radicaux qui conduisent probablement à la formation d'une liaison covalente avec les particules, comme les radicaux

5 isocyanate, ou alkoxysilane qui peuvent réagir avec des centres hydroxylés des particules ou bien le chlorure chromique ou d'autres agents de chélation qui peuvent réagir avec des centres chélatables des particules;

(iii) les radicaux qui probablement donnent naissance à des liaisons hydrogène entre le dispersant et la particule, comme des radicaux acide carboxylique qui peuvent réagir avec des radicaux hydroxyle des particules;

(iv) les radicaux au moyen desquels une certaine adsorption physique à la surface de la particule a lieu, par exemple par des interactions dipôle-dipôle ou par des forces de Van der Waals; de tels radicaux étant notamment les radicaux nitro, cyano, ester, amide et bétaine dont les interactions faibles peuvent être renforcées par fixation des radicaux en succession sur une chaîne polymère relativement insoluble. Les radicaux d'ancrage de la seconde espèce sont des chaînes polymères qui, par comparaison avec les chaînes polymères solvatées déjà décrites, sont relativement non solvatées par le liquide polymérisable (A) et dont chaque segment présente pour les particules inorganiques une affinité faible, même sinon spécifique. Des exemples de tels radicaux sont les chaînes d'ester polyacrylique ou polyméthacrylique dont les radicaux ester carboxyle sont collectivement à l'origine de la fonction d'ancrage ou les chaînes de polystyrène dont les radicaux aromatiques assurent cette fonction.

Il est possible d'utiliser, si la chose est désirée, les radicaux d'ancrage tant du type spécifique que du type non spécifique mentionné ci-dessus.

A titre d'illustration complémentaire, d'autres dispersants polymères qui conviennent pour des cas spécifiques sont décrits plus en détail ci-après.

Des exemples de dispersants qui se prêtent particulièrement bien à l'utilisation avec des polymères d'addition dérivant d'un ou plusieurs monomères non saturés ou avec des sirops de polymère de haut poids moléculaire dissous dans de tels monomères, sont des polymères de nature moléculaire semblable à celle du liant polymère qui ont un poids moléculaire de 20.000 à 200.000 et

comprennent au long de la chaîne polymère un certain nombre de radicaux répartis qui sont substantifs à l'égard de la particule inorganique. Ainsi, pour un sirop d'un copolymère 90/10 en poids de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle dans le méthacrylate de méthyle, un dispersant approprié est un copolymère 95/5 en poids de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique ou d'un sel métallique de cet acide. D'autres comonomères qui sont polaires et substantifs à l'égard des substances inorganiques sont également utiles, par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyle et les ions quaternaires et sels d'acides qui en dérivent, le méthacrylamide, le  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, les produits d'addition du méthacrylate de glycidyle avec des acides aromatiques à substituants polaires tels que l'acide p-aminobenzoïque et les produits d'addition du méthacrylate de glycidyle avec le  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane.

Une autre forme de dispersant qui est utile est un copolymère consistant en chaînes polymères solvatées unies par intervalles statistiques au long d'une chaîne polymère relativement insoluble, cette dernière chaîne portant également en répartition statistique des radicaux qui y sont attachés et qui sont capables d'assurer l'ancrage aux particules de la charge inorganique. De tels dispersants polymères peuvent être obtenus, par exemple par des procédés décrits dans les brevets anglais n° 1.052.241 et 1.122.397.

Des exemples de dispersants qui sont particulièrement utiles avec des liants polymères obtenus par polymérisation, allongement de chaîne et réticulation d'oligomères non saturés et de leurs solutions dans des monomères non saturés, sont les oligomères à poids moléculaire analogue qui contiennent un ou plusieurs radicaux non saturés semblables et un ou plusieurs radicaux polaires pendants. Ainsi, un dispersant convenant pour une solution dans le styrène d'une résine époxyde qui a subi une double réaction terminale avec l'acide méthacrylique pour la formation d'un polymère à non-saturation divinylque (de tels produits étant vendus sous le nom de "Derakane") est un oligomère qui a réagi à une extrémité seulement avec l'acide méthacrylique pour la formation d'une molécule à non-saturation terminale et à l'autre extrémité avec l'acide p-aminobenzoïque ou le  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane pour la formation d'un radical terminal propre à s'adsorber à la surface d'une particule inorganique, par exemple de silice.

Les dispersants indiqués comme particulièrement utiles pour une espèce de liquide polymérisable ne sont pas nécessairement limités dans leur application à cette espèce et sont mentionnés uniquement comme illustration de ce qui est possible.

- 5 Ainsi, le dispersant à non-saturation terminale ci-dessus pourrait s'utiliser avec un égal succès dans une composition simple à base de méthacrylate de méthyle monomère.

Un dispersant convenant pour un polyuréthane issu d'un polyol et d'un polyisocyanate s'obtient par greffage de la fraction  
10 polyol du liquide polymérisable sur un squelette de polymère acrylique qui porte des substituants polaires. Un dispersant convenant pour un système à résine époxyde peut s'obtenir par réaction de l'acide p-nitrobenzoïque avec certains des radicaux époxydes de la résine époxyde. Pour un système comprenant un uréthane à ra-  
15 dicaux vinylidène terminaux, un dispersant peut s'obtenir par réaction d'une partie de l'uréthane, par l'intermédiaire des radicaux NCO libres en présence, avec le  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane.

Bien que dans la plupart des cas, le dispersant polymère (C) soit préparé séparément et incorporé comme constituant  
20 dans les compositions durcissables de l'invention, il n'est pas essentiel qu'il en soit ainsi, c'est-à-dire qu'il est également possible pour l'un ou l'autre constituant du liquide polymérisable (A) d'assurer par lui-même la fonction de dispersant polymère. Ainsi, les radicaux acide carboxylique terminaux d'un polyester  
25 non saturé peuvent s'adsorber à la surface de la particule inorganique. Les chaînes terminées par un radical d'acide monocarboxylique agissent comme dispersant, mais les chaînes à radical d'acide dicarboxylique peuvent agir comme floculants et il est préférable de les éviter pour la préparation d'une dispersion non  
30 floculée. Les polyesters qui sont essentiellement exempts de ces chaînes d'acide dicarboxylique mais qui contiennent des quantités sensibles de chaînes d'acide monocarboxylique peuvent s'obtenir par réaction d'un excès de diol donnant un polyester à faible indice d'acide dont la teneur en acide est davantage réduite par  
35 réaction avec un monoépoxyde, comme décrit, par exemple, dans les brevets anglais n° 1.045.199 et 1.317.605. De même, il est possible de former le dispersant in situ pendant la dispersion de la charge dans le liquide polymérisable, par exemple en conséquence de la présence préalable d'une substance de bas poids moléculaire  
40 contenant un radical d'ancrage potentiel à la charge qui peut se

combiner avec une chaîne polymère solvatée. Par exemple, des chaînes polymères solvatables contenant des fonctions époxyde peuvent se combiner avec le radical carboxyle d'un acide nitro-benzoïque pendant la dispersion.

- 5 La proportion de dispersant polymère (C) utilisé dans une composition de l'invention varie beaucoup avec la nature des radicaux d'association du dispersant, celle de la charge inorganique particulaire choisie, la surface spécifique des particules et leur concentration et la nature du liquide polymérisable, mais, 10 en règle générale, une proportion minimale satisfaisante est de 0,01 g/m<sup>2</sup> de surface spécifique complète des particules, comme on peut le déterminer par absorption d'azote suivant Brunauer, Emmet et Teller. Une proportion minimale adéquate de dispersant polymère est essentielle pour assurer que les particules inorganiques 15 échappent à l'aggrégation dans la composition durcissable et subsistent dans cet état pendant le durcissement. En règle générale, des concentrations plus élevées en dispersant polymère sont nécessaires lorsque la concentration en particules inorganiques et la surface spécifique totale sont élevées et aussi lorsque le liquide polymérisable contient un oligomère ou polymère soluble formé au 20 préalable. Au-delà d'une certaine teneur optimale, l'accroissement de la proportion en dispersant polymère n'offre aucun nouvel avantage pour la stabilité des particules.

- Lorsque les compositions durcissables de l'invention 25 comprennent des particules finement divisées de deux espèces ou davantage ou lorsqu'elles comprennent en plus de la charge particulaire inorganique, un pigment comme indiqué ci-après, il peut se révéler avantageux d'utiliser deux dispersants polymères différents sinon davantage. Dans ces dispersants, les constituants d'an- 30 crage peuvent être différemment choisis d'après les propriétés de surface des particules en cause. Les constituants solvatables des dispersants peuvent être identiques ou différents, mais s'ils sont différents, ils doivent néanmoins être compatibles entre eux de même qu'avec les autres constituants de la composition durcissable, 35 comme indiqué précédemment.

- Bien que la chose ne soit pas essentielle pour bénéficier de certains des avantages de l'invention, il est préférable que les compositions durcissables de l'invention comprennent, en plus du liquide organique polymérisable (A), de la charge inorganique 40 particulaire (B) et du dispersant polymère (C) déjà mentionnés,

aussi une substance apportant des radicaux actifs au moyen des-  
quels le liant polymère et les particules adhèrent très fermement  
ensemble dans le produit manufacturé mixte final que donne le  
durcissement. Un certain degré d'adhérence entre le liant et les  
5 particules existe toujours simplement en raison de la présence  
du dispersant polymère dont les propriétés font qu'il vient s'in-  
sérer à l'interface entre ces deux phases et manifeste de l'affi-  
nité pour les deux. Toutefois, pour obtenir des produits manu-  
facturés mixtes dont les propriétés mécaniques sont les plus fa-  
10 vorables, il est nécessaire que la solidité de l'adhérence entre  
le liant polymère et les particules soit au moins aussi élevée  
que la cohésion interne de celui de ces deux constituants dont la  
cohésion interne est la plus faible.

Parfois, la forte adhérence nécessaire peut être attein-  
15 te au moyen d'un dispersant polymère judicieusement choisi afin  
que les forces qui associent le dispersant aux particules soient  
suffisamment puissantes et que le constituant solvaté du disper-  
sant s'intègre totalement au liant polymère après durcissement,  
soit par interaction chimique, soit en raison du fait qu'il est  
20 un polymère compatible de poids moléculaire comparable.

Il est toutefois préférable d'assurer ou de favoriser  
l'établissement d'une adhérence très tenace entre le liant poly-  
mère et les particules en incorporant à la composition durcissa-  
ble un agent d'adhérence de bas poids moléculaire du genre compre-  
25 nant un ou plusieurs radicaux propres à entrer en interaction avec  
des radicaux de la charge inorganique et aussi un ou plusieurs ra-  
дикаux pouvant participer à une copolymérisation ou à une autre  
réaction de greffage avec le polymère formant le liant du produit  
manufacturé final. Lors de l'utilisation d'un agent d'adhérence  
30 de bas poids moléculaire de ce genre, il faut veiller à ce que  
l'agent d'adhérence soit, comme le dispersant polymère, présent à  
l'interface entre les deux phases qu'il faut assembler par adhé-  
rence et ceci exige que les proportions de dispersant et d'agent  
d'adhérence soient imposées de manière qu'aucun de ces deux con-  
35 stituants individuellement ne recouvre jusqu'à saturation la  
surface des particules en ne laissant pas d'espace disponible  
pour l'adsorption de l'autre agent.

La nature particulière de l'agent d'adhérence à utili-  
ser dépend de la nature de la charge inorganique et de celle du  
40 liquide organique polymérisable. Des agents d'adhérence appropriés

sont en règle générale des substances contenant des radicaux qui peuvent former une multitude de liaisons ioniques, de liaisons covalentes ou de liaisons hydrogène avec la particule et aussi des radicaux qui peuvent réagir pour former des liaisons avec le liant polymère. Des radicaux appropriés pour s'unir aux particules dont la surface hydroxylée et faite d'un oxyde métallique ou est siliceuse, sont, par exemple, les produits d'hydrolyse d'oligomères des alkoxysilanes, des chlorosilanes et titanates d'alkyle, de même que les complexes du chrome trivalent des acides organiques. Lorsque la surface de la particule est de caractère basique, comme dans le cas des particules de carbonate de métaux alcalino-terreux ou de métaux tels que l'aluminium, le chrome et l'acier, des radicaux d'adhérence convenable sont des radicaux d'acide carboxylique. Dans le cas de particules dont la surface est acide, par exemple de kaolin, les radicaux sel d'amine conviennent pour assurer l'adhérence aux particules.

Des radicaux qui conviennent pour provoquer l'adhérence au liant polymère sont normalement ceux qui réagissent avec le liquide polymérisable pendant la polymérisation. Ainsi, un agent d'adhérence interfaciale contenant un radical à non-saturation éthylénique convient pour les systèmes de polymérisation par addition comprenant des monomères vinyliques, vinylidéniques ou non saturés analogues. Un agent contenant un radical amino, oxyranne ou carboxyle convient pour des mélanges contenant des radicaux époxyde. Des exemples d'agents d'adhérence interfaciale qui conviennent sont notamment : le  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane, le  $\gamma$ -glycidylpropyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le vinyltriacétoxysilane, le vinyltrichlorosilane, l'acide acrylique ou méthacrylique et leurs sels métalliques, le chlorure méthacrylatochromique, l'acide maléimidopropionique, l'acide succinimidopropionique, la 4-amino-méthylpipéridine, le titanate de tétraisopropyle et le titanate de tétrabutyle. Les quantités d'agent d'adhérence interfaciale utilisées sont, en général, celles qui sont classiques pour les polymères renforcés par des charges inorganiques. Une quantité minimale convenant pour la plupart des applications est d'environ 1 mg d'agent d'adhérence par  $m^2$  de surface spécifique des particules de la charge. Si la chose est désirée, un mélange comprenant deux agents d'adhérence interfaciale ou davantage des types indiqués peut être utilisé.

Les compositions durcissables de l'invention peuvent comprendre des colorants ou pigments. Ces constituants peuvent être dissous ou dispersés dans le mélange complet du liquide polymérisable, de la charge inorganique finement divisée et du dispersant polymère, ou bien, dans le cas des pigments, ils peuvent être ajoutés à ce mélange à l'état de dispersion déjà formée dans le liquide polymérisable qui a été préparée au moyen d'un dispersant de pigment convenable comme un dispersant du type décrit dans le brevet anglais n° 1.108.261 et la demande de brevet anglais n° 9494/71 de la Demanderesse.

Les compositions durcissables peuvent également comprendre des particules d'une charge granulaire grossière ou d'une matière fibreuse grossière qui sont dispersées, mais non de façon stable, dans les autres constituants. On qualifie de "grossière" une charge dont les granules ou les brins ont un diamètre moyen qui est au moins 10 fois le diamètre moyen des particules de la charge inorganique finement divisée. La dispersion stable de fines particules se comporte alors essentiellement comme un liquide à l'égard des particules grossières, la résistance offerte au mouvement des grosses particules par la dispersion étant la même que celle qu'offrirait un liquide pur dont la viscosité et la densité seraient équivalentes. Dans les produits manufacturés mixtes que donne le durcissement ultérieur, le polymère produit de même que les particules finement divisées constituent essentiellement un liant à haute qualité mécanique pour la matière particulaire grossière. En raison de l'absence d'interaction entre les particules grossières et les particules finement divisées, il n'est pas nécessaire de donner au rapport des particules fines au liquide organique polymérisable une valeur qui est différente de celle qui serait à choisir en l'absence des particules grossières.

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé pour produire des compositions stables, liquides, moulables et durcissables comme défini ci-dessus, suivant lequel on disperse dans un liquide organique (A) qui est polymérisable en un polymère solide et qui a une viscosité n'excédant pas 50 poises à la température à laquelle la composition doit être moulée, des particules finement divisées (B) comme défini ci-dessus d'une charge inorganique en présence d'un dispersant polymère (C) comme défini ci-dessus, de manière que les particules de la charge ne constituent pas moins de 20% du volume de la composition complète.



Les liquides organiques polymérisables, les charges inorganiques et les dispersants polymères convenant pour la conduite du procédé sont ceux décrits ci-dessus. Il convient de rappeler que le liquide polymérisable peut éventuellement contenir  
5 une certaine quantité de polymère formé au préalable, lequel peut être identique ou non au polymère qui est formé par le durcissement du liquide polymérisable lui-même. Il convient de noter aussi que la composition peut comprendre, en plus du dispersant polymère, un agent d'adhérence interfaciale, comme défini ci-dessus. La dis-  
10 persion des particules de la charge inorganique dans le liquide polymérisable peut être effectuée suivant l'une quelconque des techniques courantes dans l'industrie des peintures pour la préparation des dispersions de pigments dans des véhicules liquides, si la chose est désirée, à une température supérieure à la température  
15 ambiante. Ainsi, lorsque la charge est déjà disponible dans la granulométrie primaire requise, le procédé peut être exécuté avantageusement par dispersion des particules dans le liquide polymérisable suivant différentes techniques, comme le broyage avec des perles, le passage au pétrin ou d'autres opérations ayant pour effet de cisail-  
20 ler la dispersion et de fragmenter les agrégats de particules qui se trouvent ainsi mouillées par le liquide. En variante, les particules finement divisées peuvent être produites directement en présence du liquide polymérisable ou dans l'un des constituants liquides de celui-ci, de même qu'en présence du dispersant polymère  
25 par broyage ou rupture de particules non colloïdales grossières. Une telle technique permet d'utiliser des matières premières faciles à obtenir comme les sables grossiers exploités pour la production du verre, d'éviter les difficultés et les risques de la manipulation de poudres fines, comme les risques d'explosion ou de  
30 maladies telles que la silicose, et d'atténuer le degré de séchage qui est nécessaire après les opérations habituelles de fabrication en milieu aqueux. De plus, la Demanderesse a découvert, avec surprise, que les produits manufacturés mixtes obtenus par durcissement de compositions liquides préparées suivant ce mode opératoire  
35 particulier et contenant aussi un agent d'adhérence de bas poids moléculaire du type indiqué ci-dessus pendant le broyage, ont des propriétés supérieures à celles des produits manufacturés obtenus au départ de compositions liquides contenant les mêmes particules de charge inorganiques qui ont été broyées au préalable en milieu  
40 aqueux, puis séchées normalement à 100°C. La Demanderesse est por-

tée à croire que ces avantages peuvent être attribués (1) aux quantités initiales relativement faibles d'eau chimisorbée qui sont introduites par les particules inorganiques grossières et (2) à la probabilité réduite de contamination des surfaces de particules  
5 fraîchement créées par l'eau ou d'autres petites molécules et à l'accentuation de la possibilité d'une absorption forte du dispersant polymère et, s'il est présent, de l'agent d'adhérence interfaciale sur ces nouvelles surfaces. Toutefois, si la chose est désirée, le broyage de la charge inorganique peut être exécuté dans  
10 l'un ou l'autre liquide non aqueux approprié, autre que le liquide polymérisable, le liquide étant ensuite éliminé par séchage et les particules étant alors dispersées à nouveau dans le liquide polymérisable.

Le broyage de particules grossières d'une centaine de  
15 microns à quelques milliers de microns en particules plus fines, est facile à exécuter avec les broyeurs à billes, broyeurs à billes à agitateur (attriteurs) et broyeurs vibrants courants qui contiennent de préférence des corps de broyage sphériques ou cylindriques plus durs et plus denses que la charge elle-même, le  
20 rapport du calibre des corps de broyage au calibre initial moyennes particules étant d'environ 10:1 et pouvant atteindre 100:1 lorsque le liquide polymérisable est fort visqueux. Un traitement en plusieurs stades avec des corps de broyage de différentes dimensions ou au moyen de corps de broyage de diverses dimensions et formes  
25 pris ensemble, peut être nécessaire pour atteindre une granulométrie très fine ou un spectre granulométrique spécial.

Lorsque les compositions durcissables doivent comprendre un agent d'adhérence interfaciale, celui-ci peut être introduit soit pendant, soit après la redispersion des particules inorganiques dans le liquide polymérisable ou pendant leur formation par  
30 broyage, suivant le cas. L'agent d'adhérence peut être simplement mélangé à la dispersion, mais il est préférable de prendre des mesures pour que cet agent s'associe aux particules inorganiques. Par exemple, lorsque l'agent d'adhérence est un silane comme déjà  
35 indiqué, il est avantageux de prendre des mesures pour que le système contienne suffisamment d'eau ou soit additionné d'une quantité d'eau suffisante pour provoquer l'hydrolyse totale du silane, cette réaction pouvant être favorisée par un chauffage et l'addition d'un catalyseur approprié, comme une n-alkylamine ou un  
40 dicarboxylate de dialkylétain.

Les compositions durcissables conformes à l'invention ont une excellente stabilité à l'entreposage et les sédiments éventuels se redispersent aisément. Lorsqu'il est désirable d'empêcher la sédimentation, les compositions peuvent être additionnées  
5 de bentonite, de fumée de silice, d'huile de ricin hydrogénée ou d'autres agents classiques pour la préparation des peintures et colloïdes.

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé pour fabriquer un produit manufacturé mixte à plusieurs con-  
10 stituants comprenant un liant polymère organique et une phase de renforcement inorganique particulaire dispersée dans le liant et adhérent à celui-ci et suivant lequel on soumet au durcissement, une composition durcissable liquide comme défini ci-dessus de ma-  
nière à convertir le liquide organique polymérisable entrant dans  
15 sa constitution en un polymère solide.

Cet aspect de l'invention comprend la fabrication de produits manufacturés mixtes par durcissement de mélanges de deux compositions liquides ou davantage du type défini.

Une particularité spéciale de l'invention qui a déjà été  
20 mentionnée, est que les compositions durcissables contiennent, en proportions volumiques élevées, une charge inorganique particulaire finement divisée mais restent très peu visqueuses. Par exemple, dans les compositions contenant 50 et 55% en volume de particules granulaires finement divisées, il est possible d'atteindre des visco-  
25 sités relatives qui ne sont que 10 fois et 100 fois celles du liquide polymérisable respectivement. Ces viscosités relatives sont très proches du minimum réalisable pour des sphères monodispersées non agrégées (cf. J.S. Chong, E.B. Christiansen and A.D. Baer, J. Applied Polym. Sci., Vol. 15, 2007 - 2021 (1971)).

Ainsi, pour un monomère tel que le méthacrylate de méthyle d'une viscosité de 0,5 centipoise, les viscosités de la  
30 dispersion contenant la charge peuvent être de 5 centipoises pour 50% en volume et de 50 centipoises pour 55% en volume. Dans le cas d'un système de résine et de monomère ayant une viscosité de 5  
35 poises, il est possible d'atteindre pour la dispersion contenant la charge, des viscosités qui sont à peine de 50 et de 500 poises pour 50% et 55% en volume respectivement.

Une autre particularité de l'invention est que la viscosité des compositions est faible, même aux très faibles  
40 allures de cisaillement, c'est-à-dire que les compositions sont

des liquides Newtoniens ou quasi-Newtoniens aux faibles allures de cisaillement et ne manifestent pas la thixotropie induite par une charge agrégée ou floculée (compositions pouvant toutefois être quelque peu thixotropes lorsqu'un agent antisédimentation, 5 tel que la bentonite, y a été incorporé, comme indiqué ci-dessus, ou lorsque le liquide polymérisable lui-même a un caractère thixotrope). De plus, en raison de la finesse de la granulométrie, la tendance à la sédimentation est faible dans les milieux peu visqueux pendant le moulage et le durcissement et les compositions 10 soumises au cisaillement n'ont pas de tendance à former des cavités par dilatation, comme le font habituellement les suspensions de particules grossières.

Pour la plupart des techniques applicables de façonnage des compositions durcissables, il est préférable que celles-ci 15 aient une viscosité n'excédant pas 1000 poises dans les conditions de température et de cisaillement choisies pour le moulage. Toutefois, pour certaines applications, des viscosités supérieures à cette limite sont admissibles. D'autre part, pour l'application des techniques de moulage sous basse pression, il peut être désirable 20 que la viscosité de la composition n'excède pas 100 poises. En règle générale, l'ajustement des divers paramètres, comme la viscosité du liquide polymérisable, la teneur en charge, le spectre granulométrique des particules de la charge, de même que l'efficacité et la quantité du dispersant polymère en vue de la formation 25 d'une composition durcissable ayant une viscosité acceptable pour toute technique de fabrication déterminée, est facile pour le spécialiste.

Ces différentes particularités rendent possible de fabriquer des produits manufacturés au moyen des compositions durcissables en appliquant des techniques ne convenant pas pour les 30 dispersions de fines particules déjà connues en raison de leur viscosité élevée souvent non idéale.

La présence d'une proportion élevée de charge inorganique facilite, en outre, la coulée d'objets volumineux directement 35 au moyen de la composition liquide durcissable sous la pression atmosphérique ou sous une pression à peine supérieure et la chaleur de polymérisation dégagée par le liquide polymérisable pendant le durcissement est absorbée et dissipée par la charge. Ce facteur atténue beaucoup le risque de formation de cavités par 40 ébullition du monomère et au cas où la quantité de charge inorga-

nique en présence est suffisante, le risque de formation de cavités peut être totalement supprimé, puisque l'élévation de température pendant la polymérisation n'excède pas le point d'ébullition du monomère, même en l'absence de déperdition calorifique dans le moule, comme il arrive dans la pratique lors des moulages en fortes épaisseurs. Toutefois, lorsque la capacité de dissipation thermique de la composition n'est pas suffisante pour empêcher l'ébullition, par exemple lorsqu'une polymérisation rapide est amorcée à une température voisine du point d'ébullition du monomère, la formation de cavités peut être empêchée par une gélification précoce de la composition en conséquence de la réalisation d'une réaction de réticulation pendant le durcissement. Dans le cas d'une composition à base de polymères d'addition, ce résultat peut être obtenu au moyen d'une espèce polyfonctionnelle faisant partie du liquide polymérisable, comme le diméthacrylate de l'éthylèneglycol lorsque le liquide polymérisable est principalement à base de méthacrylate de méthyle. En variante, une gélification distincte peut être effectuée, par exemple la réaction d'un polyisocyanate avec des oligomères portant plusieurs radicaux hydroxyle que contient le liquide polymérisable, après quoi le durcissement est achevé par une polymérisation d'addition amorcée par radicaux libres.

Le durcissement des compositions de l'invention peut, si la chose est désirée, être effectué dans des moules clos sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère, auquel cas un durcissement rapide en l'absence de toute réaction de réticulation est possible sans ébullition du monomère, mais l'appareillage nécessaire est onéreux et difficile à manipuler pour des produits manufacturés de grandes dimensions.

De nombreux procédés sont applicables à la fabrication de produits manufacturés au moyen des compositions durcissables de l'invention. Celles-ci peuvent être moulées simplement par coulée dans des moules et amorçage de la polymérisation. Des feuilles, des joncs, des profilés et d'autres produits façonnés peuvent ainsi être obtenus aisément. L'amorçage de la polymérisation peut être induit au moyen de catalyseurs activés par la chaleur ou par addition de catalyseurs immédiatement avant le moulage lorsque le durcissement doit être effectué à la température ambiante ou une température plus basse. Suivant une variante préférée de la technique de coulée simple, la composition liquide durcissable est injectée

sous basse pression dans un moule fermé, opération pour laquelle des pressions de moins de 0,7 kg par  $\text{cm}^2$  sont nécessaires, de sorte que des moules légers et peu onéreux peuvent être utilisés et que des produits moulés de très grande surface peuvent être obtenus;

5 alors que des pressions beaucoup plus fortes sont normalement requises pour les compositions habituelles additionnées d'une charge. Une autre variante de ce mode opératoire consiste dans le remplissage du moule au moyen de brins de fibres avant l'injection de la dispersion dans le moule afin qu'elle s'écoule entre les brins de fibres

10 (technique dite de "réinjection"), auquel cas, à nouveau, les pressions nécessaires sont faibles et des produits manufacturés de grandes dimensions sont réalisables. L'injection de résines réactives dans des moules clos comprenant des brins de fibres est connue et il en est de même des avantages qui en découlent, par exemple

15 la suppression des difficultés du moulage de dispersions de fibres et de résine, une meilleure reproductibilité que celle réalisable par travail manuel et la réalisation de deux bonnes faces dans lesquelles peuvent être moulées des nervures et des bossages, mais ce mode opératoire n'avait jusqu'à présent pas été applicable

20 à des compositions à haute teneur en charge. Les compositions additionnées d'une charge et antérieurement connues étaient trop visqueuses ou contenaient des particules grossières ou agglutinées qui se séparaient par effet de filtration dans les fibres, ces deux phénomènes étant à l'origine d'une forte contre-pression empêchant le

25 remplissage du moule. Beaucoup des compositions de l'invention sont toutefois très peu visqueuses et contiennent des particules finement divisées non agglutinées, de sorte qu'elles sont capables de traverser un réseau de fibres et de mouiller ces dernières.

Les fibres à utiliser dans ce procédé peuvent être des

30 fibres textiles organiques ou des fibres inorganiques, comme des fibres de verre ou de métal, éventuellement prises aussi en mélange. Les fibres sont plus avantageusement introduites dans le moule sous la forme d'une nappe, bien que des fibres hachées lâches et des ébauches formées par pistolage et contenant une petite

35 quantité de résine puissent être utilisées aussi. En règle générale, le réseau des fibres doit contenir une proportion majeure de pores dont le diamètre est au moins 5 fois supérieur, de préférence 10 fois supérieur, à la granulométrie moyenne de la charge. Cette condition est le plus favorablement satisfaite pour des volumes de fibres atteignant 40% lors de l'utilisation de nappes de

40

fibres faites de brins d'une épaisseur d'au moins 5 fois, et de préférence d'au moins 10 fois, la granulométrie de la charge. De tels réseaux de fibres qui conviennent sont disponibles dans l'industrie et dans le cas particulier des fibres de verre, celles-ci  
5 peuvent être obtenues en brins multifibrillaires comptant 20 à 1000 fibrilles de 10 microns par brin. Des réseaux faits de fibres dont le diamètre est égal ou inférieur à celui des particules conviennent aussi, mais dans ce cas, le volume des fibres doit être plus petit.

10 Les produits manufacturés composites qui contiennent des fibres peuvent être produits aussi suivant des techniques classiques, comme la pose à la main et le moulage en presse de mélanges des compositions durcissables et de fibres hachées. Ici à nouveau la faible viscosité peut offrir un avantage puisqu'elle permet de  
15 choisir des pressions de moulage peu élevées et facilite le moulage et l'expulsion des bulles d'air.

Le moulage par injection se prête éminemment à la fabrication de produits manufacturés moulés mixtes stratifiés. Ainsi, il est possible d'encapsuler totalement une âme, par exemple en  
20 matière expansée à faible densité, dont l'association avec une peau faite d'un produit à haut module et haute résistance conforme à l'invention, donne un produit final léger très rigide et tenace. L'âme est introduite dans le moule qui est alors fermé et la composition liquide durcissable est injectée autour de l'âme. Des  
25 nappes de fibres peuvent aussi être introduites dans le moule en même temps que l'âme de manière à immobiliser l'âme dans le moule et, par après, augmenter la solidité de la peau du produit manufacturé moulé final. Ces techniques sont décrites de manière générale dans la demande de brevet anglais n° 10551/72 de la Demande  
30 deresse.

L'encapsulation de l'âme peut aussi être exécuté par étalement de la composition liquide sur les deux faces de l'âme avant l'insertion de celle-ci dans un moule qui est alors fermé pour l'expulsion de l'excès de liquide. Des nappes fibreuses peuvent aussi être placées de part et d'autre de l'âme avant l'insertion dans le moule.  
35

Suivant une autre technique de moulage par stratification, les compositions de l'invention sont amenées à adhérer pendant le durcissement à une face d'une feuille ou coquille ébauchée. Par exemple, un moulage en coquille est thermofaçoné sous  
40

vide au départ d'une feuille de matière plastique, un moule de forme correspondante est appliqué par derrière de manière à délimiter une cavité de moulage et la composition durcissable est injectée dans la cavité puis durcie et de cette façon, il se forme  
5 un produit manufacturé mixte dans lequel la composition durcie de l'invention adhère à une face de la matière plastique.

Il est possible ainsi de conférer de la rigidité et un certain renforcement à un corps moulé en matière plastique mince en associant la simplicité du formage sous vide de la matière thermoplastique  
10 à la commodité d'application de l'injection sous basse pression des compositions de l'invention.

Les compositions durcissables de l'invention peuvent aussi être moulées avec centrifugation pour la fabrication de corps creux compliqués et de tuyaux, auquel cas la composition  
15 liquide est introduite dans un moule qui est alors mis en rotation autour d'un ou de plusieurs axes, suivant la complexité de forme, pendant le durcissement. A nouveau, en raison de l'absence de toute ébullition du monomère, de la facilité d'expulsion des bulles et de la bonne fluidité de la composition liquide, il est  
20 facile d'obtenir des produits moulés de grandes dimensions sans défaut. Des fibres peuvent éventuellement être introduites aussi dans le moule.

Les produits manufacturés moulés durcis comme décrit ci-dessus peuvent, si la chose est désirée, subir d'autres opérations  
25 de fabrication par usinage et collage. La Demanderesse a également découvert avec surprise que les produits manufacturés mixtes durcis de l'invention peuvent être thermofaçonnes et peuvent être fortentent étirés sans rupture à une température supérieure à la température de transition vitreuse du liant polymère, lorsque ce-  
30 lui-ci est amorphe, ou au-delà de son point de fusion lorsqu'il est cristallin. Les feuilles chauffées peuvent donc être façonnées à des formes désirées par une pression ou une dépression sur la feuille la faisant s'adapter dans un moule. Les produits manufacturés mixtes classiques qui contiennent des charges en particules  
35 grossières médiocrement adhérentes ou agglomérées manifestent habituellement un blanchissement et se rompent pour de faibles déformations et ne peuvent normalement pas être thermofaçonnes de cette manière.

Dans tous les procédés de façonnage ci-dessus, il est  
40 avantageux d'utiliser des agents de démoulage internes ou externes



pour empêcher l'adhérence du produit manufacturé moulé durci au moule et pour donner un bon fini à la surface. Ces techniques sont classiques. Des exemples d'agents de démoulage internes sont les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux des acides gras, de même que les phosphates d'alkyle et leurs dérivés neutralisés. Des agents de démoulage externes convenables sont notamment le poly-tétrafluoroéthylène, les silicones et l'alcool polyvinylique appliqués comme enduits sur les moules.

Les produits manufacturés mixtes à plusieurs constituants obtenus suivant la forme de réalisation préférée de l'invention et dans lesquels le liant polymère et les particules inorganiques adhèrent fermement ensemble manifestent une combinaison inattendue et intéressante de propriétés mécaniques et physiques, puisqu'au contraire de la situation habituelle, non seulement la rigidité, mais aussi la solidité, continuent d'augmenter à mesure que la concentration en phase particulaire inorganique s'élève jusqu'aux valeurs maximales indiquées précédemment. La résistance aux chocs du liant polymère subsiste aussi pour beaucoup et est parfois améliorée. Les produits manufacturés mixtes durcis ont une très bonne résistance à l'abrasion si les particules ont un indice de Moh élevé, comme il en est du quartz et de l'alumine. Ils résistent aussi sensiblement mieux au feu que les polymères exempts de charge et même lorsqu'ils brûlent, leur contribution à l'ensemble de l'incendie reste faible et la dimension de la flamme et sa vitesse de propagation sont petites. Des compositions d'une résistance exceptionnellement élevée au feu peuvent être obtenues au moyen de charges finement divisées qui comprennent pour tout ou partie de l'eau d'hydratation qui se dégage sous l'effet d'un chauffage, par exemple de l'alumine trihydratée ou du sulfate de calcium hémihydraté.

Les produits dans lesquels sont incorporées des fibres grossières comme décrit ci-dessus gagnent sensiblement en ténacité. L'utilisation d'un constituant grossier et granulaire permet d'obtenir un produit manufacturé mixte d'une teneur en substance inorganique de plus de 95% en poids qui, bien qu'ayant moins de résistance que le liant polymère non modifié, est sensiblement plus solide et plus résistant à l'abrasion qu'un ciment hydraulique ordinaire.

Comme le montrent de manière évidente la variété des propriétés mécaniques et les procédés de façonnage possibles décrits

ci-dessus, les produits manufacturés mixtes de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications.

Les produits manufacturés pour lesquels on bénéficie du bon fini de surface, de la bonne résistance à l'abrasion, de la commodité de pigmentation et de la tenue au feu, sont notamment les surfaces de travail, les carreaux décoratifs muraux, les matériels de bureaux, le matériel sanitaire et les guéridons. Des produits manufacturés pour lesquels on bénéficie de la grande rigidité et de la solidité des produits manufacturés et de la facilité de fabrication de corps moulés de grandes dimensions à parois minces par "réinjection" sont, par exemple, les corps de véhicules, les baignoires, bateaux et sièges. Les produits manufacturés qui peuvent s'obtenir par moulage centrifuge sont notamment des conduites, des cylindres, des corps de véhicules, des jouets et des réservoirs.

L'invention est illustrée sans être limitée par les exemples suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont en poids, sauf indication contraire. Les compositions durcissables sont, sauf indication différente, coulées en feuilles d'une épaisseur d'environ 5 mm et le module de flexion et la résistance sont déterminés à 25°C par flexion par trois points, la longueur de l'éprouvette étant de 10,16 cm et l'allure de flexion de 5 mm par minute. La résistance aux chocs est toujours déterminée à 25°C à l'aide de la machine d'essai par chocs Charpy décrite dans la norme B.S. 2782: Part 3, Method 306D (1970). La résistance à l'abrasion est mesurée à l'aide d'un appareil Taber de la Société Taber Instrument Corp., utilisant des disques CS10 avec un poids de 1000 g et une durée de 1000 cycles pour chaque essai. L'éprouvette est pesée avant et après l'essai et la perte de poids est déterminée pour 1000 cycles. Les spectres granulométriques sont déterminés de la manière habituelle avec un compteur de Coulter.

#### EXEMPLE 1.-

Le présent exemple illustre la production d'une composition liquide durcissable à partir du méthacrylate de méthyle et de quartz au moyen d'un dispersant polymère qui est un copolymère acrylique dans lequel des radicaux ammonium quaternaires exercent l'effet d'ancrage sur la surface des particules.

On disperse dans du méthacrylate de méthyle (contenant 100 ppm de l'inhibiteur vendu sous le nom de Topanol A) de la silice, qui est du quartz finement divisé broyé à sec et ayant subi une

classification pneumatique (Minusil 5, de la Soc. Pennsylvania Glass Sand Corporation), dont la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote est de  $5,0 \text{ m}^2$  par g et dont le spectre granulométrique est le suivant :

5 particules de 10 microns sinon moins : 99,99% en nombre (97,5% en poids)

particules de 50 microns sinon moins : 100% en nombre (100,00% en poids)

10 en présence de 1,7% en poids, sur la base de la silice, d'un copolymère dispersant (formé de 81,4 parties de méthacrylate de méthyle, de 9,6 parties d'acrylate d'éthyle, de 4,8 parties de méthacrylate de diméthylaminoéthyle et quaternisé au moyen de 4,2 parties de chlorure de benzyle) d'un poids moléculaire moyen en masse, déterminé par chromatographie par perméation de gel, de 20.000 et

15 en présence aussi de 1,8% en poids, sur la base de la silice, de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane de manière à obtenir une dispersion très liquide, non floculée, (viscosité de moins de 15 secondes à  $20^\circ\text{C}$  dans la coupelle Ford n° 4). Cette dispersion contient 67% en poids de silice.

20 On chauffe 100 parties en poids de cette dispersion à  $100^\circ\text{C}$  et on les refroidit ensuite jusqu'à la température ambiante, puis on ajoute 0,6 partie en poids (2% du poids du monomère) du produit vendu sous le nom de Perkadox Y16. On verse la dispersion additionnée ainsi de son catalyseur dans un moule plat pour plaque

25 doublé d'une pellicule vendue sous le nom de Melinex et on chauffe le tout pendant 2 heures à  $50^\circ\text{C}$  et 2 heures à  $80^\circ\text{C}$ . Le produit coulé fini est très lustré et exempt de défaut, contient 50% en volume de silice et a un module de flexion de  $12,6 \text{ GN/m}^2$ , un module de flexion de  $110 \text{ MN/m}^2$  et une résistance aux chocs Charpy

30 sur éprouvette non entaillée de  $6,0 \text{ kJ/m}^2$ .

Le Topanol A est du 2,4-diméthyl-6-t-butylphénol vendu par la Société Imperial Chemical Industries Limited.

Le Perkadox Y16 est du peroxydicarbonate de bis(4-t-butylcyclohexyle) vendu par la Société AKZO-Novadel.

35 Le Melinex est une feuille de poly(téréphtalate d'éthylène) orientée biaxialement vendue par la Société Imperial Chemical Industries Limited.

#### EXEMPLE 2.-

40 On répète les opérations de l'exemple 1, mais en prenant davantage de silice. Ainsi, en utilisant les mêmes constituants que

précédemment, mais moins de méthacrylate de méthyle, on prépare une dispersion à 69% en poids ayant une viscosité de 19 secondes à 20°C dans la coupelle Ford n° 4. On durcit la composition comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille lustrée exempte de défaut, contenant 52,5% en volume de silice et ayant un module de flexion de 12,4 GN/m<sup>2</sup> et une résistance en flexion de 110 MN/m<sup>2</sup>.

#### EXEMPLE 3.-

On répète les opérations de l'exemple 2, mais en omettant le dérivé de silane. On obtient une composition liquide ayant une viscosité de 16 secondes à 20°C dans la coupelle Ford n° 4. Après durcissement comme dans l'exemple 1, on obtient une feuille lustrée et exempte de défaut contenant 52,5% en volume de silice, qui est un peu moins solide et plus cassante que la feuille produite dans l'exemple 2.

#### EXEMPLE 4.-

On remplace dans le présent exemple le dispersant polymère des exemples 1 à 3 par un autre copolymère acrylique dans lequel des radicaux acide carboxylique assurent l'ancrage aux particules de silice.

On répète les opérations de l'exemple 1, mais en remplaçant le dispersant utilisé dans cet exemple par 3,4 parties, sur la base de la silice, d'un copolymère dispersant qui comprend 98 parties de méthacrylate de méthyle et 2 parties d'acide méthacrylique et qui a un poids moléculaire moyen en masse de 110.000, déterminé par chromatographie par perméation de gel. On obtient une dispersion liquide. Le produit coulé final est lustré et exempt de défaut et a un module de flexion de 10,4 GN/m<sup>2</sup>, une résistance en flexion de 127 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs Charpy de 6,5 kJ/m<sup>2</sup>.

#### EXEMPLES DE COMPARAISON A à F.

L'importance de la présence d'un dispersant polymère ressort de la description d'un essai de préparation de différentes compositions au moyen du même quartz pris dans la même concentration que précédemment, mais sans incorporation de dispersant polymère ou avec remplacement de celui-ci par un dispersant classique.

#### Exemple de comparaison A

On disperse 67 parties en poids du quartz mentionné dans l'exemple 1 dans 33 parties en poids de méthacrylate de méthyle. On obtient une masse poudreuse exempte de toute fluidité.

Exemple de comparaison B

On disperse 67% en poids du quartz décrit dans l'exemple 1 dans un mélange de 31,2% en poids de méthacrylate de méthyle et de 1,14% en poids de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane soit 5 1,7% du poids de la silice. On obtient un mélange floculé fort épais qu'il est impossible de couler. On presse le mélange dans un moule et on le durcit comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille fissurée présentant des défauts.

Exemple de comparaison C

10 On disperse le quartz décrit dans l'exemple 1 à raison de 67 parties en poids dans un mélange de 30 parties en poids de méthacrylate de méthyle, de 1,14% en poids de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et de 1,2% en poids de stéarate de sodium. On obtient ainsi un mélange floculé épais qu'il est impossible de 15 couler et dont le pressage dans un moule avec durcissement comme dans l'exemple 1 donne une feuille crevassée présentant des défauts.

Exemple de comparaison D

On répète l'exemple de comparaison C en remplaçant le 20 stéarate de sodium par un produit de condensation de l'oxyde d'éthylène sur le nonylphénol.

On obtient un mélange floculé qui donne un produit moulé crevassé et présentant des défauts.

Exemple de comparaison E

25 On répète l'exemple de comparaison C en remplaçant le stéarate de sodium par le bromure de cétylpyridinium.

On obtient un mélange floculé dont le produit moulé est crevassé et présente des défauts.

Exemple de comparaison F

30 Pour illustrer que les propriétés mécaniques des compositions additionnées de charge décrites dans les exemples 1 à 4 sont supérieures aux propriétés du liant polymère, on polymérise le méthacrylate de méthyle utilisé dans l'exemple 1 dans les mêmes conditions que dans cet exemple. Le polymère obtenu a un module 35 de flexion de  $3,0 \text{ GN/m}^2$ , une résistance en flexion de  $100 \text{ MN/m}^2$  et une résistance aux chocs de 6 à  $8 \text{ kJ/m}^2$ .

EXEMPLES 5 à 11.-

Dans cette série d'exemples, on prépare des dispersions 40 de quartz  $\alpha$  finement divisées par broyage ou rupture de sable siliceux grossier pour verrerie dans du monomère.

EXEMPLE 5.-

On introduit dans un broyeur à boulets d'une capacité de 9 litres contenant 1050 g de billes en stéatite de 9,5 mm, 312 g de sable quartzeux grossier pour verrerie (Harrison Moyer 44431) ayant pour 80 à 86% en poids une granulométrie de 150 à 420 microns, 133 g de méthacrylate de méthyle, 0,45 g (0,15% du poids de la silice) de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et 2,8 g d'un dispersant copolymère (copolymère 98:2 de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique ayant un poids moléculaire moyen en masse de 110.000, déterminé par chromatographie par perméation de gel). Le rapport entre la charge et les espaces libres entre les billes est de 1:1. On fait fonctionner le broyeur à 60 tours par minute pendant 24 heures. Après avoir collecté les billes, on obtient une dispersion consistant en 73 parties en poids de sable quartzeux finement divisé dans le monomère et ayant une viscosité de 58 secondes à 20°C dans la coupelle Ford n° 4 et une viscosité de 0,4 poise à une allure de cisaillement de 20 secondes<sup>-1</sup> à 25°C. Le spectre granulométrique du quartz ainsi obtenu est le suivant :

particules de 10 microns sinon moins: 99,7% en nombre (55,0% en poids)  
particules de 50 microns sinon moins: 100% en nombre (100,0% en poids).

La surface spécifique du sable après le broyage est d'environ 2 m<sup>2</sup>/g, tandis qu'avant le broyage elle est inférieure à 0,1 m<sup>2</sup>/g.

A 173,7 g de la dispersion ci-dessus, on ajoute 15,3 g de méthacrylate de méthyle et 1,18 g de Perkadox Y16 comme catalyseur, soit 2% du poids de l'ensemble des monomères. On coule alors la dispersion et on la fait durcir comme dans l'exemple 1. On obtient une feuille lustrée et exempte de défaut qui contient 67% en poids, soit 50% en volume, de silice et dont les propriétés mécaniques sont mentionnées au tableau I ci-après.

EXEMPLE 6.-

On répète le procédé de broyage décrit dans l'exemple 5 mais en omettant le dérivé de silane. On obtient ainsi une dispersion liquide de 73% en poids de silice colloïdale fine dans du méthacrylate de méthyle ayant une viscosité et un spectre granulométrique semblables à ceux relevés sur la dispersion de l'exemple 5. A 173,3 g de cette dispersion, on ajoute 15,3 g de méthacrylate de méthyle et 1,18 g de Perkadox Y16 comme catalyseur.

BAD ORIGINAL

On coule alors la dispersion et on la durcit comme dans l'exemple 1. On obtient ainsi une feuille lustrée et exempte de défaut contenant 67% en poids, soit 50% en volume, de silice et dont les propriétés mécaniques sont rassemblées au tableau I.

5 Exemple de comparaison G

On répète le procédé de broyage décrit dans l'exemple 6, mais en omettant le stabilisant copolymère. On obtient ainsi un mélange flocculé qu'il est impossible de séparer des corps de broyage en stéatite.

10 EXEMPLE 7.-

A 173,7 g de la dispersion préparée comme décrit dans l'exemple 6, on ajoute 15,3 g de méthacrylate de méthyle, 1,18 g de Perkadox Y16 comme catalyseur et 0,19 g de  $\gamma$ -méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, soit 0,15% sur la base du poids sec de la silice.

- 15 On laisse reposer la dispersion pendant 24 heures, puis on la coule et on la fait durcir comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille lustrée et sans défaut contenant 50% en volume de silice et ayant les propriétés mécaniques mentionnées au tableau I.

EXEMPLE 8.-

- 20 On répète les opérations de l'exemple 7, mais en chauffant la dispersion en présence du dérivé de silane à 100°C pendant 5 minutes, puis en la refroidissant jusqu'à la température ambiante avant d'ajouter l'initiateur et d'effectuer le durcissement. On obtient une feuille lustrée et sans défaut contenant 50% en volume de silice et ayant les propriétés mécaniques mentionnées au tableau I.

EXEMPLE 9.-

- 30 On répète les opérations de l'exemple 7, mais en ajoutant 50 mg de n-propylamine. Les propriétés mécaniques du produit durci sont mentionnées au tableau I.

EXEMPLE 10.-

- 35 On introduit 1560 g du sable siliceux grossier décrit dans l'exemple 5; 600 g d'eau distillée et 1,2 g d'hydroxyde de sodium dans un broyeur à billes de 4,5 litres avec 5300 g de billes de stéatite de 9,5 mm. On fait fonctionner le broyeur à billes pendant 24 heures comme dans l'exemple 5 et, après avoir séparé les billes du contenu, on obtient une dispersion liquide de sable siliceux fin dans de l'eau. Cette silice a une granulométrie après broyage telle que celle mentionnée à l'exemple 5. On ajoute à la dispersion 0,15%, sur la base du poids du sable, de  $\gamma$ -méthacryl-
- 40

oxypropyltriméthoxysilane à l'état de solution aqueuse à 5% dont on a ajusté le pH à 3,5 avec de l'acide acétique. On sèche la dispersion à l'air jusqu'au lendemain, puis à l'étuve à 185°C pendant 2 heures. A 312 g du sable traité au silane et sec ainsi obtenu, on ajoute 149 g de méthacrylate de méthyle monomère et 2,8 g du copolymère dispersant décrit dans l'exemple 5. On cisaille la dispersion pendant 1 heure pour redisperser les particules et obtenir une dispersion liquide stable. On ajoute ensuite du catalyseur à la dispersion qu'on coule et qu'on fait durcir comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille exempte de défaut contenant 50% en volume de silice et ayant les propriétés mécaniques mentionnées au tableau I.

#### EXEMPLE 11.-

On répète les opérations de l'exemple 5, mais au moyen de 4,5 g de  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane au lieu de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

TABLEAU I

Exemple	Type de composition	Flexion		Résist. aux chocs Charpy kJ/m <sup>2</sup>
		Mod. GN/m <sup>2</sup>	Résist. MN/m <sup>2</sup>	
5	Silane ajouté avant le broyage	12,5	114 $\pm$ 6	6,8
6	Pas d'apport de silane	12,0	60 $\pm$ 3	2,5
7	Silane ajouté après le broyage	12,0	78 $\pm$ 5	3,9
8	Silane ajouté après le broyage avec chauffage ultérieur	13,0	120 $\pm$ 4	6,4
9	Silane ajouté après le broyage avec n-propylamine catalytique	13,0	120 $\pm$ 9	6,3
10	Sable broyé à l'eau, additionné de silane, séché et redispersé dans le monomère	12,0	73 $\pm$ 4	3,7
11	Autre silane que celui des exemples 5-10	13,0	74	1,8
Comparaison F	Liant polymère sans charge	3	100	6-8

Dans le tableau ci-dessus, les résultats de l'exemple 5 prouvent qu'il est plus efficace d'ajouter l'agent d'adhérence in-

BAD ORIGINAL



terfaciale pendant le broyage avec le dispersant polymère que de l'ajouter simplement après le broyage (exemple 7) ou de traiter au préalable la silice broyée en milieu aqueux (exemple 10). Les exemples 8 et 9 illustrent les avantages du chauffage et du traitement par le catalyseur favorisant la bonne utilisation de l'agent d'adhérence interfaciale. La médiocrité relative des propriétés du produit de l'exemple 11 prouve l'importance de choisir un agent d'adhérence interfaciale qui peut réagir avec le liant polymère et l'exemple 6 montre que l'omission de l'agent d'adhérence conduit à un résultat analogue.

#### EXEMPLES DE COMPARAISON H ET I.

Ces deux exemples illustrent l'importance d'utiliser des particules finement divisées de charge inorganique.

#### Exemple de comparaison H

On mélange le sable siliceux grossier d'une granulométrie moyenne de 250 microns de l'exemple 5 avec le méthacrylate de méthyle, le dérivé de silane et le stabilisant polymère décrits dans cet exemple, de manière à obtenir une suspension à 67% en poids de silice qui sédimente trop rapidement pour qu'une coulée soit possible. Afin d'obtenir une éprouvette permettant d'établir la comparaison, on disperse le sable dans un sirop de 7,8 parties de poly(méthacrylate de méthyle) et de 51,2 parties de méthacrylate de méthyle avec apport du dérivé de silane et du dispersant polymère décrits dans l'exemple 5. On chauffe la suspension sirupeuse résultante pendant 5 minutes à 100°C, puis on la laisse refroidir, on ajoute le catalyseur et on la coule comme dans l'exemple 1. Pour empêcher la sédimentation, on fait tourner le moule pendant le durcissement. Le produit coulé obtenu a une surface rugueuse à cause de la présence des particules grossières de sable. Les propriétés mécaniques du produit sont données au tableau II.

#### Exemple de comparaison I

On introduit dans un broyeur à billes du sable grossier, du monomère et les autres constituants indiqués dans l'exemple 5, mais on broie le mélange pendant 2 heures au lieu de 24 heures. On obtient ainsi une suspension dont les particules ont le spectre granulométrique ci-après:

particules de 10 microns sinon moins	98% en nombre (7% en poids)
particules de 50 microns sinon moins	- (29% en poids)
particules de 100 microns sinon moins	- (55% en poids)
particules de 250 microns sinon moins	- (96% en poids)

BAD ORIGINAL

La surface spécifique des particules, déterminée par l'adsorption d'azote, est de  $0,16 \text{ m}^2/\text{g}$ . Comme la suspension sédimente trop rapidement pour une coulée directe, on ajoute du poly(méthacrylate de méthyle) et on chasse par évaporation du méthacrylate de méthyle monomère pour obtenir un sirop qu'il est possible de manipuler et dans lequel le rapport pondéral du polymère au monomère est de 1:6,6. On chauffe la suspension sirupeuse pendant 5 minutes à  $100^\circ\text{C}$  on la laisse refroidir, on ajoute le catalyseur et on la coule comme dans l'exemple 1, puis on la fait durcir en imprimant un mouvement de rotation au moule pour empêcher la sédimentation. La feuille finie a une surface rugueuse à cause de la présence des particules grossières de sable. Les propriétés mécaniques du produit sont données au tableau II.

TABLEAU II

Exemple	Granulométrie % en poids	Flexion		Résistance aux chocs $\text{kJ/m}^2$
		Mod. $\text{GN/m}^2$	Résist. $\text{MN/m}^2$	
8	55% $\leq$ 10 microns 100% $\leq$ 30 microns	13,0	120	6,3
Comparai- son I	55% $\leq$ 100 microns 96% $\leq$ 250 microns	10,9	71	3,2
Comparai- son H	50% $\leq$ 200 microns 99% $\leq$ 450 microns	9,7	37	2,4

Les propriétés des compositions ci-dessus prouvent que l'utilisation de particules grossières, outre qu'elle rend difficile la manipulation des suspensions les contenant, conduit à des propriétés mécaniques nettement inférieures à celles des produits conformes à l'invention obtenus dans l'exemple 8.

#### EXEMPLES 12, 13 ET 14.-

On répète les opérations de l'exemple 5, mais en portant à 1,5% du poids de la silice la concentration en dérivé de silane. Avant le durcissement, on ajuste la concentration en méthacrylate de méthyle afin que les teneurs finales en silice dans les produits coulés durcis soient de 50%; de 55% et de 60% en volume, c'est-à-dire de 67%, de 72% et de 78% en poids, respectivement. Les propriétés mécaniques des produits sont rassemblées au tableau III.

TABLEAU III

Exemple	Silice %, en volume	Flexion		Résistance aux chocs kJ/m <sup>2</sup>	Abrasion Taber *
		Mod. GN/m <sup>2</sup>	Résist. MN/m <sup>2</sup>		
12	50	12	128	6,3	-
13	56	14,8	135	6,1	-
14	60	15,3	150	6,1	13
10 Comparai- son F	0	3	100	6-8	99

\* Poids éliminé par usure en mg/1000 cycles avec charge de 1000 g.

Les résultats ci-dessus prouvent que les propriétés mécaniques du produit manufacturé durci continuent de s'améliorer à mesure que le pourcentage volumique des particules s'élève. De plus, les essais d'abrasion prouvent que les résultats sont sept fois meilleurs que ceux relevés sur le polymère de base.

#### Exemple de comparaison J

Lorsqu'on essaie d'obtenir un produit manufacturé mixte comme décrit dans les exemples 12 à 14 avec une quantité de silice de 60% en volume en utilisant le dérivé de silane, mais en omettant le dispersant polymère, on obtient un corps coulé crevassé et présentant des défauts.

#### EXEMPLE 15.-

En appliquant une technique de broyage semblable à celle de l'exemple 5, on introduit dans un broyeur à billes de 9 litres contenant 9700 g de billes de stéatite, 2726,50 g de sable de  $\beta$ -cristobalite grossier d'une granulométrie moyenne de 200 microns, 903,85 g de méthacrylate de méthyle contenant 100 ppm de Topanol A, 7,81 g de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et 57,89 g d'un copolymère dispersant 98:2 de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique. On fait fonctionner le broyeur pendant 20 heures à 60 tours par minute, puis on ajoute à son contenu, 254,32 g de dioxyde de titane pigmentaire de la variété rutil. On fait fonctionner le broyeur pendant encore 4 heures, puis on sépare la dispersion des billes. La dispersion liquide contient 77,8% en poids de sable de cristobalite et de particules pigmentaires, le spectre granulométrique après le broyage étant le suivant:

particules de 10 microns sinon moins: 99% en nombre (70% en poids)  
particules de 50 microns sinon moins - (99% en poids)

BAD ORIGINAL

particules de 75 microns sinon moins - (100% en poids).

A 309 parties de cette dispersion, on ajoute 1,13 partie de Perkadox Y16 comme catalyseur, puis on évapore 9,64 parties de méthacrylate de méthyle. On coule la dispersion dans un moule en  
 5 acier inoxydable pour la confection de feuilles qu'on a préalablement enduit d'un agent de démoulage, puis on opère le durcissement comme dans l'exemple 1. On obtient ainsi une feuille lustrée et exempte de défaut contenant 64% en volume, soit 81% en poids, de silice et de rutil en particules. Le produit a un module de flexion de 16,60 GN/m<sup>2</sup>, une résistance à la flexion de 139,7 MN/m<sup>2</sup> et  
 10 une résistance aux chocs de 4,9 kJ/m<sup>2</sup>.

#### EXEMPLES 16 et 17.-

Dans ces deux exemples, on stabilise la dispersion de la charge inorganique dans le liquide polymérisable par formation  
 15 in situ du sel de calcium d'un copolymère dispersant acide.

#### EXEMPLE 16.-

On introduit dans un broyeur à billes de 4,5 litres, un mélange de 1333,5 g de sable de  $\beta$ -cristobalite grossier du type décrit dans l'exemple 15, 3,82 g de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, 120 g de dioxyde de titane de la variété rutil, 14,15 g  
 20 d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique dans le rapport molaire de 25:1, 0,36 g (soit 1 équivalent molaire sur la base de l'acide apporté par le copolymère dispersant) d'oxyde de calcium, 556,7 g de méthacrylate de méthyle contenant  
 25 100 ppm de Topanol A, outre 5200 g de billes de stéatite et on fait fonctionner le broyeur pendant 24 heures pour obtenir une dispersion contenant 73% en poids de particules dont le spectre granulométrique est semblable à celui mentionné dans l'exemple 5. Cette dispersion a une viscosité Brookfield de 0,8 poise à 2 tours  
 30 par minute et à 20°C. Une dispersion analogue préparée sans oxyde de calcium a une viscosité de 33 poises à 2 tours par minute. A 280 parties de la première dispersion décrite, on ajoute 24 parties de méthacrylate de méthyle et 2,0 parties de Perkadox Y16 comme catalyseur, la viscosité Brookfield étant alors de 0,2 poise. On  
 35 coule la dispersion qu'on fait durcir comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille lustrée contenant 50% en volume de silice et de rutil et ayant un module de flexion de 10,55 GN/m<sup>2</sup>, une résistance à la flexion de 113 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 5 kJ/m<sup>2</sup>.

40

BAD ORIGINAL

EXEMPLE 17.-

A 280 parties de la dispersion broyée décrite dans l'exemple 15, on ajoute 22,32 parties d'une solution à 45% en poids d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle dans le rapport pondéral de 90:10 dans du méthacrylate de méthyle monomère, outre un supplément de 1,70 partie de méthacrylate de méthyle monomère avec 1,8 partie de Perkadox V16 comme catalyseur. A ce moment, la viscosité Brookfield de la dispersion est de 53 poises à 20 tours par minute à 20°C.

10 On coule la dispersion et on la fait durcir comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille lustrée contenant 50% en volume de silice et de rutil et ayant un module de flexion de 10,80 GN/m<sup>2</sup>, une résistance en flexion de 112 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 5 kJ/m<sup>2</sup>.

15 EXEMPLE 18.-

On introduit dans un broyeur à billes de 112 litres contenant 60% en volume de billes de stéatite de 9,5 mm :

	Sable de cristobalite grossier tel que décrit dans l'exemple 15	2609 parties
20	Méthacrylate de méthyle contenant 100 ppm de Topanol A	1045 parties
	Copolymère *	26,3 parties
	γ-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	7,1 parties
	Eau distillée	1,5 partie
25	* Copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle dans un rapport pondéral de 95:5 ayant un poids moléculaire moyen en masse de 50.000 établi par chromatographie par perméation de gel.	

Le rapport en volume entre la charge et l'espace libre entre les billes est de 1:1.

30 On fait fonctionner le broyeur à 60 tours par minute pendant 6 heures et 30 minutes pour obtenir, avec un rendement de plus de 98%, une dispersion dans laquelle les particules de cristobalite ont un spectre granulométrique tel que celui mentionné dans l'exemple 5. La dispersion contient 70% en poids, soit 50% en volume, de cristobalite finement divisée et a une viscosité Brookfield de 5 centipoises à 2 tours par minute et 20°C. Par évaporation d'une partie du méthacrylate de méthyle, on obtient une dispersion à 78% en poids, soit 55,6% en volume, de solides ayant une viscosité de 0,40 poise.

40 On ajoute à la dispersion à 70% en poids de solides, comme

BAD ORIGINAL

agent de démoulage interne, 0,15%, sur la base du poids de la dispersion, d'un phosphate d'acide gras neutralisé à l'alcoolamine en vente sous le nom de Zelco MS par la Société du Pont, outre du Perstac ML6 à raison de 2% du méthacrylate de méthyle. On coule la

5 dispersion dans un moule à plaque en verre et on opère le durcissement comme dans l'exemple 1. On obtient ainsi une feuille lustrée et exempte de défaut contenant 54% en volume de silice et ayant un module de flexion de 12,1 GN/m<sup>2</sup>, une résistance en flexion de 140 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 8,0 kJ/m<sup>2</sup>.

#### 10 EXEMPLE 19.-

On introduit les constituants ci-après dans un broyeur à billes d'une capacité de 1,13 litre :

Kaolin grossier calciné au four tunnel d'une granulométrie moyenne de 200 microns vendu sous le nom

15	de "Molochite" 60-80 **	324 g
	Méthacrylate de méthyle contenant 100 ppm de Topanol A	113 g
	γ-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	0,46 g
	Copolymère 98:2 de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique *	2,8 g
20	Billes de stéatite de 9,5 mm	1050 g

\* Poids moléculaire moyen en masse de 100.000, déterminé par chromatographie par perméation de gel

\*\* La "Molochite" est un mélange de 56% de mullite et de 44% de

25 silice amorphe vendu par la Société English China Clay Limited.

On fait fonctionner le broyeur pendant 24 heures à 90 tours par minute pour obtenir une dispersion liquide contenant 76,3% en poids de kaolin calciné finement divisé. Le spectre granulométrique final de la dispersion est le suivant :

30	particules de 10 microns sinon moins	99,5% en nombre (70% en poids)
	particules de 50 microns sinon moins -	(93% en poids)
	particules de 75 microns sinon moins -	(97,5% en poids)
	particules de 100 microns sinon moins -	(100,0% en poids)

On dilue la dispersion avec un supplément de méthacrylate de méthyle, on y ajoute le catalyseur, on la coule et on opère le durcissement comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille exempte de défaut contenant 50% en volume de particules inorganiques et ayant un module de flexion de 13,6 GN/m<sup>2</sup>, une résistance à la flexion de 130 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 6,6 kJ/m<sup>2</sup>.

EXEMPLE 20.-

On introduit les constituants suivants dans un broyeur à billes de 4,5 litres :

	Alumine trihydratée grossière *	1452 g
5	$\gamma$ -Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	3,8 g
	Copolymère dispersant tel que décrit dans l'exemple 19	14,16 g
	Méthacrylate de méthyle contenant 100 ppm de Topanol A	556,84 g
10	Billes de stéatite de 9,5 mm	5200 g
	* Contenant 34% en poids d'eau combinée et 0% en poids d'eau libre et retenue pour 80% au tamis à mailles de 53 microns.	

- On fait fonctionner le broyeur pendant 10 heures à 60 tours par minute pour obtenir une dispersion finement divisée et
- 15 peu visqueuse contenant 72% en poids d'alumine trihydratée dans du méthacrylate de méthyle. On ajoute le catalyseur à la dispersion qu'on coule et qu'on fait durcir comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille lustrée et exempte de défaut et ayant un module de flexion de  $13,8 \text{ GN/m}^2$  et une résistance en flexion de  $80,7 \text{ MN/m}^2$ .
- 20 Cette feuille ne prend pas feu lorsqu'elle est mise au contact de la flamme d'un bec Bunsen pendant 1 minute.

EXEMPLE 21.-

On répète les opérations de l'exemple 5, mais en introduisant les constituants ci-après dans le broyeur :

25	Sable de $\beta$ -cristobalite grossier décrit dans l'exemple 15	2478,6 g
	Dioxyde de titane pigmentaire de la variété rutil	223,00 g
	Méthacrylate de méthyle contenant 100 ppm de Topanol A	1045 g
30	$\gamma$ -Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	7,1 g
	Dispersant copolymère décrit dans l'exemple 19	26,3 g
	Billes de stéatite de 9,5 mm	9700 g

- Après avoir fait fonctionner le broyeur pendant 24 heures, on obtient une dispersion à 73,5% en poids de cristobalite et de rutil dans le méthacrylate de méthyle ayant une viscosité Brookfield de 3,5 poises à 20°C et 20 tours par minute. Le spectre granulométrique de la dispersion est le suivant :
- 35 particules de 10 microns sinon moins 99,7% en nombre (80,0% en poids)
- particules de 50 microns sinon moins - (95,5% en poids)
- 40 particules de 75 microns sinon moins - (100,0% en poids).

BAD ORIGINAL

Après dilution de la dispersion avec un supplément de monomère jusqu'à une viscosité Brookfield de 0,4 poise à 20 tours par minute et 20°C, puis addition du catalyseur et durcissement comme dans l'exemple 1, on obtient une feuille contenant 50% en volume de cristobalite et de rutil. Cette feuille a un module de flexion de 10,6 GN/m<sup>2</sup>, une résistance en flexion de 118,9 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 5,9 kJ/m<sup>2</sup>.

#### EXEMPLE 22.-

On mélange les dispersions décrites dans les exemples 20 et 21 dans le rapport pondéral de 2:1 respectivement, puis on ajoute le catalyseur et on opère le durcissement comme dans l'exemple 1. Le produit coulé durci a un module de flexion de 12,4 GN/m<sup>2</sup>, et une résistance en flexion de 102 MN/m<sup>2</sup>. Lorsqu'un barreau de la composition d'une longueur de 102 mm et d'une largeur de 12,7 mm est maintenu horizontalement au contact de la flamme d'un bec Bunsen pendant 1 minute, la composition prend feu et brûle avec une petite flamme bleue qui s'éteint spontanément en quelques secondes.

#### EXEMPLE 23.-

A 1600 parties de la dispersion broyée préparée dans l'exemple 21, on ajoute 43 parties de particules du poly(chlorure de vinyle) vendues sous le nom de Corvic P65/50 \*, puis on évapore 43 parties de méthacrylate de méthyle monomère. Les particules de poly(chlorure de vinyle) forment une dispersion d'organosol dans le méthacrylate de méthyle monomère. On coule la dispersion et on la fait durcir comme dans l'exemple 1 pour obtenir une feuille lustrée et exempte de défaut contenant 53,6% en volume de cristobalite et de rutil dans une masse de poly(méthacrylate de méthyle) et de poly(chlorure de vinyle). Le produit a des propriétés mécaniques et une surface d'une qualité analogues à celles du produit de l'exemple 21. Dans un essai de combustion effectué comme dans l'exemple 22, l'éprouvette brûle beaucoup plus lentement que le produit de l'exemple 21.

\* Le produit vendu sous le nom de Corvic P65/50 par la Société Imperial Chemical Industries Limited, est un poly(chlorure de vinyle) polymérisé en émulsion et séché par pulvérisation.

#### EXEMPLE 24.-

Le présent exemple illustre l'effet de la réticulation sur la vitesse de durcissement de la composition liquide et sur l'empêchement de l'ébullition du monomère.

BAD ORIGINAL



A 321 g de la dispersion décrite dans l'exemple 21, on ajoute 24,2 g de méthacrylate de méthyle, 6,0 g de diméthacrylate de l'éthylèneglycol et 1,36 g de Perkadox Y16. On coule la dispersion dans un moule plat pour plaque préchauffé, à l'étuve à 80°C.

- 5 Après 6 minutes et 30 secondes, on obtient un produit moulé massif et exempt de défaut qu'on démoule. La température à l'intérieur du moule atteint un maximum de 154°C. Ce produit a un module de flexion de 13 GN/m<sup>2</sup>, une résistance en flexion de 123 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 4,3 kJ/m<sup>2</sup>.

- 10 En répétant les opérations ci-dessus, mais en l'absence de diméthacrylate de l'éthylèneglycol, on obtient un produit moulé contenant des bulles et des soufflures.

EXEMPLE 25.-

- 15 On répète les opérations de l'exemple 24 avec une température de 90°C pour le moule et l'étuve. Après 4 minutes à peine, on démoule un produit massif et exempt de défaut, la température maximale atteinte étant de 155°C.

EXEMPLE 26.-

- 20 Le présent exemple illustre l'effet de dissipation thermique exercé par les particules inorganiques qui empêche ainsi le monomère d'entrer en ébullition pendant le durcissement.

- On ajuste la constitution de la dispersion de l'exemple 21 en chassant un peu de monomère de manière qu'après durcissement, la quantité volumique combinée de cristobalite et de rutilé  
25 de la composition soit de 60%. On ajoute à la dispersion, comme catalyseur, 2% de Perkadox Y16 sur la base de méthacrylate de méthyle libre en présence et on opère le durcissement à 80°C comme dans l'exemple 24. Après 10 minutes, on démoule une feuille coulée massive. Au contraire, une feuille contenant 50% en volume de  
30 charge et durcie dans les mêmes conditions présente des défauts et soufflures graves.

EXEMPLES 27 A 30.-

- La présente série d'exemples illustre la variété des catalyseurs qui peuvent être utilisés pour le durcissement des  
35 compositions liquides et le fait que les propriétés mécaniques des produits durcis ne sont pas influencées très fortement par la nature du catalyseur.

On répète les opérations de l'exemple 24 au moyen de catalyseurs pris dans les quantités indiquées ci-après :

Exem- ple	Catalyseur, en poids sur base du monomère	Temp. °C	Temps de durcisse- ment min.	Plastique	
				Ind. 2 CH/m <sup>2</sup>	Résist. 100/m <sup>2</sup>
27	2% PB 2% DMPT	23	30	10,6	116
28	0,5% Y16 0,5% ADIB	80	10	10,16	109
29	0,5% PIP 0,5% PDC	80	9	10,56	114
30	0,1% PIP 0,9% PB	80	13	10,94	111

PB = peroxyde de benzoyle

DMPT = diméthyl-p-toluidine

Y16 = "Perkadox" Y16 ou peroxydicarbonate de bis(4-t-butylcyclohexyle)

ADIB = 2,2-azobisisobutyronitrile

PIP = peroxydicarbonate de diisopropyle

PDC = peroxyde de dichlorobenzoyl.

#### EXEMPLE 31.-

Le présent exemple illustre l'application de la coulée avec rotation.

A 300 g de la dispersion broyée décrite dans l'exemple 21, on ajoute encore 11,3 g de dispersant décrit dans l'exemple 19, 5,5 g de diméthacrylate d'éthylèneglycol, 8,7 g de méthacrylate de méthyle, 1,6 partie de peroxyde de benzoyle et 1,6 partie de diméthyl-p-toluidine. La viscosité Brookfield de la dispersion résultante est de 40 poises à 20 tours par minute et 20°C. On introduit la dispersion dans un moule en polypropylène formé d'une capacité de 0,5 litre et ayant la forme d'un gobelet tronconique (diamètre au sommet 12 cm, diamètre au fond 11 cm, hauteur 12 cm). On fait tourner le moule autour de l'axe de symétrie à raison de 7 tours par minute et autour de l'axe transversal à 16,5 tours par minute à la température ambiante. Après 30 minutes, on obtient un corps moulé à parois minces, exempt de défaut qui reproduit exactement le contour intérieur du moule.

#### EXEMPLE 32.-

Le présent exemple illustre la fabrication d'un produit manufacturé mixte modifié par des fibres.

La composition durcissable est la dispersion décrite dans l'exemple 21, ayant une viscosité Brookfield de 0,4 poise à 20 tours par minute et à 20°C, qui est additionnée de catalyseur

et qui est prête à la coulée en une feuille durcie contenant 50% en volume de cristobalite et de rutile. On pompe cette dispersion avec une pression hydrostatique très faible, à savoir de moins de 0,7 kg par cm<sup>2</sup>, au moyen d'une pompe péristaltique au fond d'un moule pour plaque plat d'une épaisseur de 4,8 mm maintenu verticalement qui contient deux couches de nappe de fibres de verre hachées en vente sous le nom de Supra E Mat \* FPL436 et deux couches superficielles en voile de fibres de verre. On poursuit le pompage jusqu'au moment où la dispersion ressort au sommet du moule. On pince alors l'entrée et la sortie pour confiner le contenu du moule et on fait durcir le contenu dans le moule pendant 2 heures à 50°C, puis 2 heures à 80°C.

Le produit durci final est exempt d'air entraîné et de défaut et contient 56% en poids de cristobalite et de rutile et 15,6% en poids de fibres de verre de renforcement. Le produit moulé a un module de flexion de 12,5 GN/m<sup>2</sup>, une résistance en flexion de 95,0 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 27,0 kJ/m<sup>2</sup>.

\* Le Supra E Mat est une nappe de fibres de verre hachées dont le liant est un latex de polymère contenant environ 200 fibres, chacune d'un diamètre d'environ 10 microns par brin, de la Société Fibre Glass Limited.

#### Exemple de comparaison K.

On essaie d'injecter la suspension décrite dans l'exemple de comparaison I, qui contient des particules de plus de 100 microns, dans un moule contenant des fibres de verre, en opérant comme dans l'exemple 32. Le moule se colmate très rapidement et il devient impossible d'injecter davantage de suspension. Un autre essai, effectué après abaissement de la teneur en silice de la suspension à 40% en volume, conduit aussi au colmatage du moule.

#### EXEMPLE 33.-

On ajoute 2,5 g de peroxyde de benzoyle et 2,5 g de diméthyl-p-toluidine comme catalyseur à 381 g de la dispersion décrite dans l'exemple 24 qui mène à une concentration en cristobalite et en rutile de 50% en volume dans le produit durci. On introduit la dispersion dont la viscosité Brookfield est de moins de 5 poises à 20 tours par minute et à 20°C dans un moule en forme de gobelet comme décrit dans l'exemple 31 qui est garni d'une couche superficielle de voile et d'une couche de nappe de brins de fibres de verre continus (en vente sous le n° FPL455 de la Fibre Glass Limited, chaque brin contient environ 20 fibres de 10 microns de

BAD ORIGINAL

diamètre). On ferme le moule et on le fait tourner à la température ambiante pendant 1 heure, comme dans l'exemple 31. On obtient ainsi un corps moulé à parois minces, renforcé par des fibres qui ont été parfaitement mouillées par la composition et reproduisant

5 exactement le contour du moule.

#### EXEMPLE 34.-

On applique sur une face d'un moule à feuille d'une profondeur de 4,8 mm, une feuille orientée et coulée d'une épaisseur de 0,2 mm en poly(méthacrylate de méthyle) limpide (vendu sous le nom de Perspex par la Société Imperial Chemical Industries Limited). On dépose dans le moule deux couches de nappe de fibres hachées du type décrit dans l'exemple 32, puis on ferme le moule. On pompe la dispersion de l'exemple 32 dans le moule comme décrit dans cet exemple. Après 10 minutes de durcissement à la température ambiante, puis cuisson à 80°C, on obtient un produit moulé d'une épaisseur de 4,8 mm de haute qualité qui est formé d'un produit manufacturé renforcé de fibres de verre conforme à l'invention soudé à la feuille acrylique. Les propriétés mécaniques sont les suivantes :

20		Face acrylique sous tension	Face acrylique sous compression
25	Module de flexion, GN/m <sup>2</sup>	6,5	6,3
	Résistance en flexion, MN/m <sup>2</sup>	115	109
	Résistance aux chocs, kJ/m <sup>2</sup>	22,5	24

#### EXEMPLE 35.-

On modifie la dispersion de l'exemple 21 en ajoutant un supplément de méthacrylate de méthyle pour obtenir une dispersion qui, après coulée et durcissement de la manière décrite dans l'exemple 1, donne une feuille d'une épaisseur de 3,3 mm contenant 30% en volume de cristobalite et de rutil. On chauffe la feuille à 180°C à l'étuve à air, puis on l'applique en place par serrage par-dessus un trou d'un diamètre de 10 cm dans lequel on admet de l'air comprimé de manière à souffler une bulle d'une hauteur de 9 cm sans provoquer la rupture du produit manufacturé. L'épaisseur au sommet de la bulle est d'environ 0,2 mm.

#### EXEMPLE 36.-

On coule une feuille d'une épaisseur de 3,3 mm au moyen de la dispersion décrite dans l'exemple 21 qui contient

50% en volume de cristobalite et de rutil. On chauffe la feuille ensuite à 180°C et on la moule par soufflage comme dans l'exemple 35. On peut former une bulle d'une hauteur de 6 cm sans rompre le produit.

5 EXEMPLE 37.-

On prépare une résine de polyester non saturée contenant une certaine quantité de chaînes polymères terminées par un acide monocarboxylique pouvant servir de dispersant polymère et exempt de chaîne terminée par un acide dicarboxylique qui agirait comme  
 10 floculant, en condensant 26 parties d'acide isophtalique et 32 parties d'anhydride maléique avec 42 parties de propylèneglycol (le glycol étant donc présent en excès) en présence de toluène comme solvant qui entraîne l'eau. On empêche les pertes de glycol en travaillant avec une colonne de Vigreux courte. On poursuit la  
 15 réaction jusqu'au moment où l'indice d'acide du mélange tombe à 10 mg KOH par g, la quantité d'eau dégagée à ce moment étant de 11,5 parties. Pour atténuer davantage encore le risque de la présence de chaînes terminées par un acide dicarboxylique, on ajoute 3,8 parties du produit vendu sous le nom de Cardura E et on maintient le mélange de réaction à environ 230°C jusqu'à ce que l'indice d'acide tombe à environ 1,0 mg KOH par g, une chaîne sur  
 20 vingt environ étant alors terminée par des radicaux acides. On refroidit le mélange au-dessous de 80°C, on le met sous vide pour chasser le toluène autant que possible et on le dilue à environ  
 25 70% de solides avec du styrène, de manière que la viscosité soit de l'ordre de 13 poises, que l'indice d'hydroxyle soit d'environ 25 mg par g de solides non volatils de la résine et que le poids moléculaire moyen en nombre du polyester soit d'environ 2000 à 3000. On ajoute alors à ce produit, 0,02% de Topanol 354 \*\*, sur  
 30 la base des solides de la résine.

On prépare une dispersion à 50% en volume de silice dans une solution à 50% de polyester comme solide non volatil dans du styrène en introduisant les constituants ci-après dans un pétrin qu'on fait fonctionner pendant 2 heures :

35	<u>Constituants</u>	<u>Parties</u>
	Silice finement divisée "Minusil" 30 ***	312
	Solution à 68% en poids de polyester dans le styrène s'obtenant comme ci-dessus	89,3
	Styrène	33,9
	γ-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	2,98
40	Solution à 1% d'hydroquinone dans le styrène	1,0

BAD ORIGINAL

TABLEAU IV

Exemple	Composition	Viscosité (+) poises	Flexion		Résistance cumulée KJ/m <sup>2</sup>
			Mod 2 GN/m	Res. 2 MN/m <sup>2</sup>	
37	50% de polyester à bas indice d'acide dans le styrène: 50% en volume de silice et silane	50	11,9	113	4,7
	comparaison N 50% de polyester à bas indice d'acide plus styrène: pas de silice	0,9	2,5	90	++
	comparaison L 50% de polyester à haut indice d'acide dans le styrène: 50% en volume de silice + silane	750	---	++	---
	comparaison O 50% de polyester à haut indice d'acide + styrène: pas de silice	0,6	---	++	---
38	30% de polyester à bas indice d'acide dans le styrène: 50% en volume de silice + silane	12,7	12,5	101	4,2
39	30% de polyester à bas indice d'acide dans le styrène: 50% en volume de silice	6,5	12,2	29	2,3
	comparaison P 30% de polyester à bas indice d'acide dans le styrène: pas de silice	0,12	ne durcit pas complètement (14% de styrène libre)		
	comparaison M 30% de polyester à haut indice d'acide dans le styrène: 50% en volume de silice	700	++		
	comparaison Q 30% de polyester à haut indice d'acide dans le styrène: pas de silice	0,1	ne durcit pas complètement (17% de styrène libre)		

+ Viscosité Brookfield à 2 tours par minute à 20°C

++ Non mesuré

BAD ORIGINAL

- On obtient ainsi une dispersion peu visqueuse et défloculée contenant 71% en poids de silice qui a la propriété de dégager spontanément les bulles d'air et de s'uniformiser. On ajoute 1,5% de peroxyde de benzoyle, sur base de la quantité de résine et
- 5 de styrène, comme catalyseur à cette dispersion. Après coulé dans un moule à plaque en verre et après durcissement à 80°C pendant 1 heure, on obtient une plaque de haute qualité. Les viscosités et propriétés mécaniques sont rassemblées au tableau IV.
- \* Le produit vendu sous le nom de Cardura B par la Société Shell
- 10 International est un ester glycidique d'un acide gras saturé ramifié de 9 à 13 atomes de carbone dont l'indice d'époxide est typiquement de 245.
- \*\* Le produit vendu sous le nom de Topanol 354 par la Société Imperial Chemical Industries Limited est le 2,6-di-t-butyl-4-
- 15 méthoxyphénol.
- \*\*\* Le produit vendu sous le nom de Minusil 30 par la Société Pennsylvania Glass Sand Company Limited est du quartz α broyé à sec ayant subi une classification pneumatique et dont le spectre granulométrique est le suivant :
- 20 particules de 10 microns sinon moins 99,8% en nombre (52% en poids)  
 particules de 50 microns sinon moins - (86% en poids)  
 particules de 100 microns si on moins - 100% en poids)

#### EXEMPLE 38.-

- On introduit les constituants ci-après dans un pétrin qu'on fait fonctionner pendant 2 heures :
- 25

	<u>Constituants</u>	<u>Parties</u>
	Minusil 30 (voir exemple 37)	312
	Solution de polyester dans le styrène du type décrit dans l'exemple 37	50
	Styrène	65
30	γ-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane	2,98
	Solution à 1% d'hydroquinone dans le styrène	1,0

- On obtient une dispersion défloculée très peu visqueuse contenant 72% en poids de silice qui, par durcissement comme dans
- 35 l'exemple 37, donne des produits moulés de haute qualité. Les viscosités et propriétés mécaniques sont rassemblées au tableau IV.

#### EXEMPLE 39.-

- On répète les opérations de l'exemple 38 en omettant le silane. On obtient une dispersion très peu visqueuse donnant
- 40 des produits moulés de haute qualité. Les viscosités et propriétés

BAD ORIGINAL

récentes sont rassemblées au tableau IV.

Exemples de comparaison L et M

On répète les opérations des exemples 37 et 38 respectivement au moyen d'un polyester à base d'acide isophthalique d'une composition analogue, mais dont l'indice d'acide est de 25 mg KOH par g de constituant non volatil. L'indice d'acide relativement élevé du polyester, qui est normal pour un polyester du commerce, indique qu'il contient en proportion sensible des chaînes courtes à radicaux dicarboxyliques terminaux qui interviennent pour la floculation plutôt que pour la dispersion. On prépare dans chaque cas, une dispersion contenant 50% en volume de la silice vendue sous le nom de Minasil 30. Les viscosités beaucoup plus élevées des dispersions résultantes telles qu'elles sont mentionnées au tableau IV montrent clairement que les dispersions sont floculées.

15 Exemples de comparaison N à Q

Ces exemples illustrent les compositions décrites dans les exemples 37 à 39 et dans l'exemple de comparaison M au cas où la charge de silice est omise, les conditions de durcissement étant celles décrites dans l'exemple 37. La viscosité et les autres résultats de mesures sont mentionnés au tableau IV ci-dessus.

Les résultats rassemblés au tableau IV ci-dessus montrent nettement que le faible indice d'acide du polyester traduisant la faible probabilité de la présence de composés acides difonctionnels conduit à des dispersions beaucoup moins visqueuses que celles obtenues lorsque l'indice d'acide du polyester est élevé. Lors du durcissement, les compositions liquides des exemples 37, 38 et 39 donnent des produits manufacturés mixtes plus résistants que le liant polymère. Cet effet est le plus marqué avec des compositions à 30% de solides non volatils apportés par le polyester, puisque le polyester apportant 30% de solides non volatils, mais exempt de charge, est impropre à durcir en un solide homogène.

EXEMPLE 40.-

Le présent exemple et les exemples 41 et 42 illustrent l'utilisation d'un liant polymère issu du méthacrylate de méthyle et du produit de bis addition de l'acide méthacrylique sur une résine époxyde.

On disperse 1640 parties de  $\beta$ -cristobalite finement divisée d'une surface spécifique de  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  ayant le spectre granulométrique suivant :

40 particules de 5 microns sinon moins - (40% en poids)

BAD ORIGINAL



- particules de 10 microns sinon moins 99,9% en nombre (100% en poids)  
particules de 50 microns sinon moins - (100% en poids)  
dans un mélange de 120 parties de méthacrylate de méthyle et de  
480 parties d'une solution à 50% dans le méthacrylate de méthyle
- 5 du produit d'addition de 2 moles d'acide méthacrylique sur 1 mole  
de la résine époxyde vendue sous le nom de "Epikote" 1004, qui est  
elle-même un produit de condensation de l'épichlorhydrine et du  
diphénylpropane d'un poids moléculaire d'environ 800, en présence  
de 40 parties d'une solution d'un dispersant comme décrit ci-après.
- 10 On effectue la dispersion à l'aide d'un appareil de dispersion de  
laboratoire à cavitation à grande vitesse de marque Torrance, dans  
lequel on admet la silice graduellement tandis qu'on agite le  
mélange de monomère et de produit d'addition, en faisant fonction-  
ner l'appareil finalement à 1000 tours par minute pendant 30 minu-  
tes pour achever l'opération. On obtient ainsi une dispersion li-  
quide dont on mesure la viscosité à l'aide d'un viscosimètre  
Brookfield, modèle RVF à plusieurs vitesses de la Société  
Brookfield Engineering Laboratories Inc., Massachusetts, Etats-Unis  
d'Amérique. Dans une fraction de la dispersion, on dissout 2% en  
20 poids, sur la base de la teneur en monomère et produit d'addition,  
de Perkadox Y16 comme catalyseur, puis on dégaze le mélange sous  
pression réduite et on le moule à 50°C pendant 2 heures puis à  
80°C pendant 2 heures en une feuille contenant 5% en volume de  
silice. Le tableau V mentionne les propriétés physiques et mécani-  
ques. Les viscosités sont exprimées en poises à 20°C. Dans le cas  
des compositions qui s'épaississent par cisaillement ou qui se  
25 liquéfient par cisaillement, deux valeurs (a) et (b) sont données  
pour la viscosité, celle marquée (a) étant mesurée à 2 tours par  
minute et celle marquée (b) étant mesurée à 20 tours par minute  
dans chaque cas au moyen de la broche du numéro indiqué du vis-  
cosimètre Brookfield. Une seule viscosité est indiquée, à savoir  
30 à 2 tours par minute, pour les compositions essentiellement  
newtoniennes.

- On prépare le produit de bis addition d'acide méthacry-  
lique sur la résine époxyde s'utilisant ci-dessus, en chauffant  
35 au reflux à 135 - 140°C pendant 90 minutes les constituants sui-  
vants :

2273040

	<u>Constituants</u>	<u>Parties</u>
	"Epikote" 1004	720
	Acétate de butyle	500
	Hydroquinone	0,1
5	Diméthylaminoéthanol	2
	Acide méthacrylique	70

Dans ces conditions, 90% des radicaux époxyde de la résine époxyde sont convertis en radicaux ester par l'acide méthacrylique, comme le montre l'indice d'acide. On chasse le solvant sous pression réduite à 70°C et on dissout le résidu dans du méthacrylate de méthyle pour en former une solution à 50%.

On prépare comme décrit ci-dessous, la solution d'agent dispersant qu'on utilise pour les opérations décrites plus haut. On exécute la préparation déjà décrite du produit d'addition de la résine époxyde, mais en réduisant à 50 parties la quantité d'acide méthacrylique. On ajoute à ce produit, sans en chasser le solvant, 33 parties d'acide p-nitrobenzoïque et 1 partie de diméthylaminoéthanol. On chauffe le mélange à 135-140°C au reflux pendant 150 minutes, puis on en chasse le solvant à 70°C sous vide. On dissout le dispersant résultant dans du méthacrylate de méthyle pour en former une solution à 50%.

#### Exemple de comparaison R

On répète les opérations de l'exemple 40, mais en omettant la solution de dispersant. Les mesures de la viscosité de la dispersion résultante montrent que cette dernière s'épaissit sensiblement sous l'effet du cisaillement. Ces résultats et les propriétés du produit durci sont rassemblés au tableau V.

#### EXEMPLE 41.-

On répète les opérations de l'exemple 40, mais en incorporant, juste avant le stade final de dispersion de la silice à 1000 tours par minute pendant 30 minutes, 4 parties de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et 1 partie d'eau à 2240 parties du mélange de silice, de monomère et du produit d'addition. Les propriétés mécaniques et physiques relevées sont rassemblées au tableau V.

TABLEAU V

Exem- ple n°	Type de com- position	Viscosité de la composition liquide		Propriétés du produit durci		
		(a)*	(b)*	Mod. GN/m <sup>2</sup>	Résist. MN/m <sup>2</sup>	Résist. aux chocs kJ/m <sup>2</sup>
40	Avec disper- sant	25	129	12,0	88,5	4,0
10 compa- raison R	Sans disper- sant	100	440	13,7	109	5,4
41	Avec disper- sant et agent d'adhérence interfaciale	22	89	12,5	130,7	6,6

\* (a) mesure avec la broche Brookfield n° 2.

(b) mesure avec la broche Brookfield n° 5 ou 6.

Les résultats rassemblés au tableau V prouvent l'amélioration marquée de fluidité des compositions durcissables qu'il est possible d'obtenir en utilisant le dispersant polymère, et aussi la nouvelle amélioration de fluidité que permet l'incorporation de l'agent d'adhérence interfaciale pendant la dispersion de la charge.

#### EXEMPLE 42.-

On répète les opérations de l'exemple 40, mais en partant de 1640 parties de silice finement divisée, de 120 parties de méthacrylate de méthyle, de 310 parties de la solution à 50% du produit d'addition sur la résine époxyde, de 170 parties d'une solution de dispersant décrite ci-après et de 1 partie d'eau. La dispersion obtenue a une viscosité de 66 poises avec la broche n° 3 et de 378 poises avec la broche n° 6. Le produit durci contenant 54,0% en volume de silice a un module de flexion de 15,1 GN/m<sup>2</sup>, une résistance en flexion de 154 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 7,9 kJ/m<sup>2</sup>.

On prépare la solution de dispersant utilisée pour le présent exemple comme décrit ci-dessous. On répète les opérations décrites dans l'exemple 40 pour préparer le produit d'addition de la résine époxyde, mais on réduit la quantité d'acide méthacrylique à 50 parties. A la solution à 50% du produit d'addition, on ajoute 35 parties de  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane et on laisse

BAD ORIGINAL

reposer le mélange jusqu'au lendemain en vue de l'achèvement de la réaction des radicaux époxyde résiduels du produit d'addition avec les radicaux amino du silane.

EXEMPLE 43.-

5 Le présent exemple illustre l'utilisation d'un système polymérisable à base de styrène et de chlorophénylmaléimide.

On dissout 312 parties de chlorophénylmaléimide dans 208 parties de styrène sous chauffage modéré pour obtenir un mélange des comonomères dans un rapport molaire de 1:3. A ce mélange, on ajoute 26 parties d'une solution à 50% d'un dispersant décrit ci-après, puis 1410 parties de la silice finement divisée décrite dans l'exemple 40. On disperse la silice comme décrit dans l'exemple 40 en ajoutant juste avant la dispersion finale à 1000 tours par minute, 3,5 parties de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxyxilane et 0,7 partie d'eau. On obtient ainsi une dispersion liquide d'une viscosité de 9 poises qu'on peut faire durcir comme dans l'exemple 40 pour obtenir une feuille contenant 53,7% en volume de silice.

On obtient la solution de dispersant utilisée dans le présent exemple comme décrit ci-dessous. A un mélange de 0,85 partie de butanol, de 2,0 partie de méthacrylate de glycidyle et de 17,8 parties de méthacrylate d'hydroxyisopropyle chauffé à 30°C, on ajoute 2,55 parties de méthacrylamide, outre un peu d'eau pour favoriser la dissolution. On ajoute ensuite 13,2 parties de styrène, 20,1 parties d'acrylate de 2-éthylhexyle et 0,5 partie de perbenzoate de t-butyle. On chauffe 42,2 parties de xylène au reflux, à savoir à 140°C, et on y ajoute le mélange ci-dessus des monomères en 3 heures en ajoutant un supplément de 0,1 partie de perbenzoate de t-butyle après 1 heure. On poursuit le chauffage au reflux jusqu'au moment où la teneur en solides du mélange est de 49 à 51%. On refroidit le mélange à 110°C et on y ajoute 0,6 partie d'acide p-aminobenzoïque et 0,1 partie de la diméthylcoprahamine vendue sous le nom de "Armeen" DMCD. On reprend le chauffage au reflux qu'on poursuit jusqu'au moment où l'indice d'acide du mélange est tombé au-dessous de 0,5 mg de KOH par g. On chasse ensuite le xylène par distillation sous vide et on dissout le polymère massif résiduel dans du styrène pour en former une solution à 50%.

Exemple de comparaison S

40 On répète les opérations de l'exemple 43, mais en omettant

BAD ORIGINAL

la solution de dispersant. Un apport de 32% en volume seulement de silice rend la solution déjà fortement thixotrope et donc impossible à mouler.

EXEMPLE 44.-

5 Le présent exemple et l'exemple 45 illustrent l'utilisation d'un système polymérisable à base de méthacrylate de méthyle copolymérisé avec un produit de réaction du méthacrylate d'hydroxyéthyle et d'une résine mélamine-formaldéhyde.

On ajuste à 9,0 le pH d'un mélange de 180 parties de  
10 paraformaldéhyde, de 126 parties de mélamine, de 185 parties de n-butanol et de 200 parties d'eau en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium 0,5N, puis on chauffe le mélange au reflux pendant 30 minutes. A ce mélange, on ajoute 780 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle qui contient suffisamment d'acide méthacrylique  
15 que libre pour abaisser le pH du mélange de réaction à 4,5, 0,5 partie d'hydroquinone et 200 parties de toluène. On chauffe le mélange et on en chasse l'eau par distillation à l'aide d'un séparateur de Dean & Stark. Après 3 heures de distillation, la température du mélange s'élève de 88 à 120°C, la quantité de distillat aqueux  
20 collecté étant de 314 ml. On filtre le produit pour obtenir un sirop peu visqueux. On prépare ensuite une dispersion en opérant comme dans l'exemple 40 au moyen de 1210 parties de la silice finement divisée décrite dans l'exemple 40, de 125 parties du sirop ci-dessus, de 375 parties de méthacrylate de méthyle et de 20 parties  
25 du copolymère dispersant décrit dans l'exemple 18 qui est formé de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle. On obtient une dispersion très liquide dont les propriétés de même que celles d'un produit moulé contenant 48,0% en volume de silice qui en est préparé par durcissement sont données  
30 au tableau VI.

EXEMPLE 45.-

On répète les opérations de l'exemple 44, mais en ajoutant juste avant le stade final de dispersion à 1000 tours par minute pendant 30 minutes, 5 parties de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et 1,25 partie d'eau. Les propriétés de la dispersion obtenue et celles du produit moulé durci qui en est fait sont données  
35 au tableau VI.

Exemple de comparaison T

On répète les opérations de l'exemple 44, mais en omettant  
40 le copolymère dispersant. La dispersion devient rapidement thixo-

BAD ORIGINAL

trope pendant l'addition de la silice dont l'incorporation doit être arrêtée à 46,6% en volume seulement. Les propriétés de la dispersion et du produit durci qui en est fait sont données au tableau VI.

5

TABLEAU VI

Exem- ple n°	Type de compo- sition	Viscosité du liquide poises	Propriétés du produit dur- ci		
			Mod. GN/m <sup>2</sup>	Résist. MN/m <sup>2</sup>	Résist. aux chocs kJ/m <sup>2</sup>
10	44	0,85	12,23	81,9	3,21
	45	0,74	11,81	119	5,55
15	Com- parai- son T	6,5	11,48	66,9	3,14

20 Ici à nouveau les résultats montrent l'amélioration progressive de la fluidité de la composition durcissable et des propriétés du produit manufacturé durci qui peut en être préparé en conséquence de l'incorporation du dispersant polymère et aussi de l'agent d'adhérence interfaciale.

#### 25 EXEMPLE 46.-

Le présent exemple illustre l'utilisation, comme base pour le liant polymère, d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'un uréthane prépolymère à radicaux vinylidène terminaux.

30 - On prépare un prépolymère en dissolvant 400 parties de l'isocyanate trifonctionnel vendu sous le nom de "Desmodur" N dans 686 parties en volume de méthacrylate de méthyle, en présence de 0,1 partie d'hydroquinone et de 1,0 partie de dilaurate de dibutylétain. On ajoute lentement 286 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle en 45 minutes et on laisse reposer le mélange pendant encore 90 minutes au cours desquelles sa température s'élève jusqu'à environ 50°C.

35 On prépare ensuite une dispersion par le procédé décrit dans l'exemple 40 au moyen de 1340 parties de la silice finement divisée décrite dans l'exemple 40, de 220 parties du prépolymère ci-dessus, de 220 parties de méthacrylate de méthyle, de 60 par-

BAD ORIGINAL

ties d'une solution de dispersant décrite ci-dessous et de 1,2 partie d'eau. La dispersion est très liquide, sa viscosité étant de 2,0 poises seulement, et se prête aisément au façonnage en un produit manufacturé mixte contenant 53,3% en volume de silice et ayant d'excellentes propriétés mécaniques, à savoir un module de flexion de 12,04 GN/m<sup>2</sup>, une résistance en flexion de 129,6 MN/m<sup>2</sup> et une résistance aux chocs de 6,75 kJ/m<sup>2</sup>.

On obtient la solution de dispersant utilisée pour le présent exemple en dissolvant 480 parties de "Desmodur" N dans 806 parties de méthacrylate de méthyle en présence de 0,1 partie d'hydroquinone et de 1,0 partie de dilaurate de dibutylétain, puis en ajoutant 260 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle en 45 minutes et en laissant reposer le mélange pendant 90 minutes, puis en y incorporant 72 parties de  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane avant de laisser reposer le mélange à nouveau jusqu'au lendemain.

#### Exemple de comparaison U

On répète les opérations de l'exemple 46, mais en omettant la solution de dispersant et en augmentant la quantité de prépolymère et de méthacrylate de méthyle jusqu'à 250 parties pour chacun d'eux. La dispersion résultante est fort visqueuse et ne peut être moulée.

#### EXEMPLE 47.-

Le présent exemple illustre l'utilisation d'un liant polymère à base de polystyrène, la charge ayant été obtenue par broyage en présence d'un dispersant et d'un agent d'adhérence interfaciale.

On fait passer au broyeur à billes comme décrit dans l'exemple 5, 1264 parties de sable de  $\beta$ -cristobalite grossier, 497 parties de styrène, 3,5 parties de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, 1,0 partie d'eau et 50 parties d'une solution à 25% d'un copolymère dispersant dans le styrène du type décrit ci-après. On obtient une dispersion contenant 50,0% en volume de silice et ayant une viscosité de 0,6 poise seulement.

Le dispersant utilisé est un copolymère à blocs dans le rapport pondéral de 1:1 formé de cis-1,4-polyisoprène et de poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle), les deux blocs ayant des poids moléculaires de 10.000.

#### Exemple de comparaison V

On répète les opérations de l'exemple 47, mais en omettant la solution de dispersant et le silane et en augmentant la quantité

BAD ORIGINAL

de styrène jusqu'à 540 parties. La dispersion obtenue contient à nouveau 50,0% en volume de silice, mais est visqueuse et nettement thixotrope.

EXEMPLE 48.-

5 Le présent exemple, de même que les exemples 49 et 50, illustrent l'utilisation du sulfate de baryum comme charge inorganique dans un système à base de méthacrylate de méthyle.

On disperse 1700 parties d'un sulfate de baryum précipité, d'une surface spécifique de  $3,3 \text{ m}^2/\text{g}$  et d'une granulométrie moyenne de 10 0,5 à 0,6 micron vendu sous le nom de blanc fixe, dans 500 parties de méthacrylate de méthyle et 20 parties du copolymère dispersant décrit dans l'exemple 5, en opérant comme décrit dans l'exemple 40. On obtient ainsi une dispersion très liquide dont la viscosité est de 2,5 poises et qui contient 43,6% en volume de sulfate de 15 baryum.

EXEMPLE 49.-

On répète les opérations de l'exemple 48, mais en remplaçant le copolymère dispersant par 18 parties du copolymère dispersant décrit dans l'exemple 18 et en augmentant la quantité de blanc fixe jusqu'à 2330 parties. La dispersion obtenue contient 50% en 20 volume de la charge et a une viscosité (a) de 33 poises avec la broche n° 4 et une viscosité (b) de 140 poises avec la broche n° 7. Un produit manufacturé mixte obtenu par durcissement de la dispersion a un module de flexion de  $12,04 \text{ GN/m}^2$ , une résistance en flexion de  $44,1 \text{ MN/m}^2$  et une résistance aux chocs de  $1,68 \text{ kJ/m}^2$ . 25

EXEMPLE 50.-

On répète les opérations de l'exemple 49, mais en ajoutant 5 parties d'acide méthacrylique après l'incorporation complète du blanc fixe. Cette addition provoque une élévation immédiate et 30 sensible de la fluidité de la dispersion. La dispersion a une viscosité de 1,0 poise seulement et donne, par durcissement, un produit manufacturé mixte ayant un module de flexion de  $8,98 \text{ GN/m}^2$ , une résistance en flexion de  $48,9 \text{ MN/m}^2$  et une résistance aux chocs de  $1,93 \text{ kJ/m}^2$ . La meilleure fluidité de la dispersion peut être 35 attribuée à la conversion des radicaux amino tertiaires d'ancrage du copolymère dispersant en radicaux sel d'acide méthacrylique correspondants.

Exemple de comparaison W

On répète les opérations de l'exemple 48, mais en omettant le copolymère dispersant. Après avoir ajouté au méthacrylate 40

BAD ORIGINAL



de méthyle à peine 15% en volume de blanc fixe, on obtient une dispersion tellement dilatante qu'il est impossible d'y ajouter davantage de charge.

#### EXEMPLE 51.-

5 Dans le présent exemple et l'exemple 52, le liant polymère dérive d'un copolymère de styrène, de divinylbenzène et d'hydrogénomaléate de butyle.

On disperse 1300 parties de la silice finement divisée décrite dans l'exemple 40 en opérant comme décrit dans l'exemple 40 dans 180 parties de styrène, 20 parties de divinylbenzène présenté à l'état de solution à 54% dans l'éthylvinylbenzène et 340 parties d'hydrogénomaléate de butyle, outre 9 parties du copolymère dispersant de l'exemple 18. Les propriétés de la dispersion résultante qui contient 50% en volume de silice et d'une 15 feuille moulée exempte de défaut qui en est obtenue par dégazage et durcissement sont rassemblées au tableau VII.

#### EXEMPLE 52.-

On répète les opérations de l'exemple 51 en ajoutant 5 parties de  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et 1 partie 20 d'eau au mélange juste avant le stade final de dispersion à 1000 tours par minute. Les propriétés de la dispersion résultante contenant à nouveau 50% en volume de silice et celles du produit manufacturé durci qui en est fait, sont données au tableau VII.

#### Exemple de comparaison X

25 On répète les opérations de l'exemple 51, mais en omettant le copolymère dispersant. Après incorporation d'à peine environ 42% en volume de silice, la dispersion est extrêmement visqueuse et ne peut être moulée.

TABEAU VII

Exemple n°	Type de composition	Viscosité du liquide de poises	Propriétés du produit durci		
			Mod. GN/m <sup>2</sup>	Résist. MN/m <sup>2</sup>	Résist. aux chocs kJ/m <sup>2</sup>
51	Avec dispersant	10	4,0	16,8	1,7
52	Avec dispersant et agent d'adhérence interfaciale	10	2,0	13,5	2,8

BAD ORIGINAL

EXEMPLE 53. -

On disperse 970 parties de blanc crayeux n° 16 ayant la granulométrie ci-après :

	particules de plus de 20 microns	17% en poids
5	particules de plus de 10 microns	30% en poids
	particules de plus de 5 microns	53% en poids
	particules de plus de 2 microns	72% en poids
	dans 300 parties de méthacrylate de méthyle contenant 17 parties du copolymère dispersant décrit dans l'exemple 18, en appliquant le mode opératoire de l'exemple 40. La dispersion résultante est liquide puisque sa viscosité (a) est de 124 poises (broche n°3) et sa viscosité (b) est de 31,5 poises (broche n° 3). Il est facile de dégazer la dispersion et de la mouler en une feuille mixte dont la teneur en charge est de 55,4% en volume.	

15 EXEMPLE 54. -

On répète les opérations de l'exemple 53 en ajoutant 5 parties d'acide méthacrylique après l'incorporation complète du carbonate de calcium. Il en résulte une augmentation de la fluidité de la dispersion puisque sa viscosité (a) est de 69 poises (broche n° 3) et sa viscosité (b) de 13 poises (broche n° 3) et donc davantage de commodité pour le dégazage et le moulage.

Exemple de comparaison V

On répète les opérations de l'exemple 53, mais en omettant le copolymère dispersant. La quantité de carbonate de calcium qu'il est possible d'incorporer n'est que d'environ 40% en volume en raison de la haute viscosité atteinte par la dispersion.

EXEMPLE 55. -

On disperse 1600 parties de la silice finement divisée décrite dans l'exemple 40, en opérant comme décrit dans cet exemple, dans 500 parties d'acrylate de butyle, 0,5 partie de diméthacrylate de dipropylèneglycol, 3,5 parties de  $\gamma$ -méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, 0,7 partie d'eau et 13 parties d'un copolymère 90/10 d'acrylate de butyle et de méthacrylate de diméthylamino-éthyle servant d'agent dispersant. On obtient une dispersion d'une viscosité de 0,7 poise contenant 57,7% en volume de silice qui est facile à dégazer et à mouler en une feuille mixte.

EXEMPLE 56. -

Le présent exemple illustre la fabrication, conformément à l'invention, d'un produit manufacturé mixte dont le liant polymère est formé par polymérisation d'addition avec ouverture du

BAD ORIGINAL

cycle de prépolymères contenant des radicaux époxyde.

On mélange 40 parties du produit vendu sous le nom de "Epikote" 828 (diépoxyde issu de la réaction du diphenylolpropane sur l'épichlorhydrine vendu par la Société Shell Chemical Co.)

- 5 avec 60 parties du produit vendu sous le nom de Epoxyde n° 8 (mélange d'éthers glycidyliques d'alcools monohydroxylés de 12 à 14 atomes de carbone vendu par la Société Procter and Gamble) et 5 parties d'un dispersant décrit ci-après. On disperse 245 parties de sable de  $\beta$ -cristobalite dans le mélange au moyen d'un
- 10 appareil à cavitation Torrance. Le produit est une dispersion liquide dont la viscosité est de 24 poises qui contient 50% en volume de silice. On polymérise 100 parties de la dispersion par addition de 3 parties de diéthylènetétramine pour obtenir un produit manufacturé mixte tenace et rigide.

- 15 Le dispersant utilisé dans le présent exemple s'obtient par réaction de 100 parties de "Epikote" 828 avec 10 parties d'acide p-nitrobenzoïque en présence de 1 partie de diméthylamino-éthanol pendant 30 minutes à 140 - 150°C.

- 20 Une dispersion analogue préparée comme ci-dessus, mais sans dispersant, est beaucoup plus visqueuse et donc plus difficile à façonner en un produit manufacturé mixte satisfaisant.

BAD ORIGINAL

REVENDICATIONS.

- 1 - Composition stable liquide, moulable et durcissable, caractérisée en ce qu'elle comprend (A) un liquide organique qui est polymérisable en un polymère solide et a une viscosité n'excédant pas 50 poises à la température à laquelle la composition doit être moulée, (B) des particules finement divisées comme défini ci-dessus d'une ou plusieurs charges inorganiques, ces particules formant au moins 20% du volume de la composition complète et (C) un dispersant polymère comme défini ci-dessus de manière que les particules de la charge se maintiennent à l'état de dispersion stablement défloculée dans le liquide polymérisable.
- 2 - Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère ou au moins l'un des monomères est un ester formé par l'acide acrylique ou méthacrylique avec un alcool aliphatique, alicyclique ou aromatique de 1 à 18 atomes de carbone.
- 3 - Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère ou chaque monomère contient un radical époxyde.
- 4 - Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la dimension maximale de toute particule en présence est de 75 microns.
- 5 - Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce que la dimension maximale de toute particule en présence est de 50 microns.
- 6 - Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les particules ont une surface spécifique de  $20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  à  $2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .
- 7 - Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les particules de la charge constituent 50 à 80% en volume de la composition.
- 8 - Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le dispersant polymère (C) est une chaîne polymère ou copolymère simple qui est solvatable par le liquide organique polymérisable (A) et est terminée par un radical unique capable de s'associer aux particules de la charge (B).
- 9 - Composition suivant la revendication 8, caractérisée en ce que la chaîne polymère ou copolymère du dispersant (C) a un poids moléculaire de plus de 1500.
- 10 - Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la chaîne copolymère statistique

BAD ORIGINAL

du dispersant polymère (C) a un poids moléculaire de plus de 3000.

- 11 - Composition suivant la revendication 10, caractérisée en ce que les unités monomères portant les radicaux s'associant aux particules dans le dispersant polymère (C) forment 1,5 à 15% du poids du copolymère complet.
- 5

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**